

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/040206 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08G 59/50, 59/20, C08J 5/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/11556

(22) 国際出願日: 2002 年 11 月 6 日 (06.11.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-341766 2001 年 11 月 7 日 (07.11.2001) JP
特願2002-22985 2002 年 1 月 31 日 (31.01.2002) JP
特願2002-118818 2002 年 4 月 22 日 (22.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

Ehime (JP). 大背戸 浩樹 (OOSEDO, Hiroki) [JP/JP]; 〒791-3120 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1456 東レ瀬戸寮 Ehime (JP). 田中 剛 (TANAKA, Go) [JP/JP]; 〒791-3120 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1451 東レアパート9-10 Ehime (JP). 釜江 俊也 (KAMAIE, Toshiya) [JP/JP]; 〒791-3120 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1451 東レアパート4-16 Ehime (JP).

(74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河内 真二 (KOUCHI, Shinji) [JP/JP]; 〒790-0965 愛媛県松山市祇園町1-12 アリスト立花201号 Ehime (JP). 松田 満理子 (MATSUDA, Mariko) [JP/JP]; 〒791-3120 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1456 東レ瀬戸寮

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITIONS FOR FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIALS, PROCESS FOR PRODUCTION OF THE MATERIALS AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIALS

(54) 発明の名称: 繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、繊維強化複合材料の製法および繊維強化複合材料

(57) Abstract: The invention relates to (I) an epoxy resin composition for fiber-reinforced composite material which comprises as the essential components (1) an epoxy resin liquid at room temperature, (2) an aromatic polyamine liquid at room temperature, and (3) diaminodiphenyl sulfone; (II) an epoxy resin composition for fiber-reinforced composite material which comprises at least (4) an at least trifunctional aromatic epoxy resin, (5) an aromatic epoxy resin having a number of epoxy groups of 2 or above but below 3, and (6) an aromatic polyamine, gives a cured resin having a theoretical molecular weight between crosslinks of 250 to 350 g/mol, and exhibits an initial viscosity of 1 to 500 mPa/s at 80 °C; and (III) an epoxy resin composition for fiber-reinforced composite material which comprises (7) a polyglycidyl ether of a phenol-aralkyl resin and (8) a polyamine. The invention provides liquid epoxy resin compositions which exhibit low viscosities at relatively low temperatures and give cured resins having excellent performances such as little drop by water absorption in glass transition temperature.

[続葉有]



WO 03/040206 A1



(57) 要約:

本発明は、Ⅰ．(1)室温で液体であるエポキシ樹脂、(2)室温で液体である芳香族ポリアミン、(3)ジアミノジフェニルスルホンを必須成分とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、Ⅱ．少なくとも(4)3官能以上の芳香族エポキシ樹脂、(5)2官能以上3官能未満の芳香族エポキシ樹脂、(6)芳香族ポリアミンを含み、硬化物の理論架橋点間分子量が250～350 g/molであり、かつ80℃での初期粘度が1～500 mPa/sである繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、Ⅲ．(7)フェノールアラキル樹脂のポリグリシジルエーテル、(8)ポリアミンを含む繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物に係る。

本発明は、比較的低い温度で低粘度である、硬化物の吸水によるガラス転移温度の低下が少ない等の優れた性能を発揮する液状エポキシ樹脂組成物を提供する。

明 細 書

繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、繊維強化複合材料の製法
および繊維強化複合材料

5

技術分野

本発明は、高性能の繊維強化複合材料の、特に RTM(レジン・トランスファー・モールドイング)による、製造に適したエポキシ樹脂組成物、および当該樹脂組成物を用いた成形方法に関する。

10

背景技術

ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの強化繊維と不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂などのマトリックス樹脂からなる繊維強化複合材料は、軽量でありながら、強度、剛性、耐衝撃性、耐疲労性などの機械物性に優れ、さらに耐食性に優れるため、航空機、宇宙機、自動車、鉄道車両、船舶、土木建築、スポーツ用品などの数多くの分野に応用されてきた。特に高性能が要求される用途では、連続繊維を用いた繊維強化複合材料が用いられ、強化繊維としては炭素繊維が、マトリックス樹脂としては熱硬化性樹脂、なかんずくエポキシ樹脂が多く用いられている。連続繊維と熱硬化性樹脂からなる繊維強化複合材料の製造には、強化繊維と未硬化の熱硬化性樹脂からなる中間体であるプリプレグを作成し、これを積層し、加熱硬化する方法が広く用いられてきた。ところが、この方法はプリプレグという中間体を作らなければならないため、コスト的に優れているとは言えない。

これに対して、型内に配置した強化繊維基材に液状の熱硬化性樹脂を注入し、加熱硬化して繊維強化複合材料を得る RTM (Resin Transfer Molding) が、より生産性のすぐれる繊維強化複合材料の製造方法として近年注目されている。RTM に関する最近の総説として *SAMPE Journal*, Vol. 34, No. 6, pp.7-19(1998)が例示される。最近は、航空機部材など高い性能が要求される分野にも適用されつつある。*SAMPE Journal*, Vol. 35, No.3, pp.58-63(1999)にその事例が紹介されている。

RTM には、クローズド・モールド中の強化繊維基材に熱可塑性樹脂を加圧により注入する方法、およびオープン・モールド上に設置した強化繊維基材を真空バッグで覆い、吸引により樹脂を注入するバリエーション、いわゆる VaRTM(Vacuum Assisted Resin Transfer Molding)が知られている。VaRTM の事例は、US4902215A、US4942013A、WO01/41993A2 等の文献に示されている。VaRTM は、大型の繊維強化複合材料を低コストで製造するのに適していると言われている。

多くの熱硬化性樹脂が RTM に用いられているが、高性能が要求される航空機分野では、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂が用いられており、これらの中ではコストパフォーマンスの優れたエポキシ樹脂がより重要である。

RTM に用いるエポキシ樹脂組成物は、主としてエポキシ樹脂と硬化剤からなり、場合により他の添加剤を含む。

RTM 用エポキシ樹脂組成物の成分として用いられるエポキシ樹脂としては、汎用のビスフェノール A グリシジルエーテル、ビスフェノール F グリシジルエーテル、さらに US5942182A に示されるノボラックグリシジルエーテル、特開平 03-050244 に示されるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、特開平 03-050242 に示されるジグリシジルアニリン、US5369192A に示されるフルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、特開平 09-137044 に示されるナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、WO02/02666A1 に示されるジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、WO01/92368A1 に示される脂環式エポキシ樹脂などが知られている。

RTM 用エポキシ樹脂に用いる硬化剤としては、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、酸無水物、ルイス酸錯体などが知られている。航空機分野の繊維強化複合材料に用いるエポキシ樹脂組成物の硬化剤としては芳香族ポリアミンが一般的であり、この分野で用いる RTM 用樹脂も同様に芳香族ポリアミンを用いることが多い。

RTM 用樹脂に用いる芳香族ポリアミンとしては、US5688877A、WO02/02666A1 に示されるジエチルトルエンジアミン、特開平 05-320480 に示されるアミノ安息香酸エステル、特開平 09-137044 に示される 4,4'-ジアミノジ

フェニルスルホン、WO02/02666A1 に示されるジアミノジフェニルメタンのアルキル基誘導体、US5369192A に示されるフルオレン骨格を有する芳香族ジアミンなどが知られている。また、特開昭 63-077926 には、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジグリシジルアニリンとジアミノジフェニルスルホンまたはジアミノジフェニルメタンからなるフィラメントワインディング用液状エポキシ樹脂組成物が開示されている。

ジエチルトルエンジアミン、アミノ安息香酸エステルおよびジアミノジフェニルメタンのアルキル基誘導体の一部は液体であるが、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン、フルオレン骨格を有する芳香族ジアミンは室温で固体である。

芳香族ポリアミンを用いる RTM 用エポキシ樹脂は、一液型と二液型の 2 つのタイプがある。一液型樹脂はエポキシ樹脂と芳香族ポリアミンを共に配合した組成物を製品としたものである。これを適切な温度に加熱して注入することにより成形が行われる。芳香族ポリアミンは比較的反応性が低いため、エポキシ樹脂と芳香族ポリアミンからなる組成物は低温で比較的長期保管が可能である。

2 液型樹脂はエポキシ樹脂からなる液体と芳香族アミンからなる液体の 2 種の液体として保管し、成形前に混合して使用するタイプの樹脂組成物である。

航空機分野で用いる繊維強化複合材料は多くの場合、耐熱性が要求される。エポキシ樹脂の硬化物は非晶質であり、ガラス転移温度をもつ。ガラス転移温度以上では樹脂硬化物の剛性率は大幅に低下し、これにともなって繊維強化複合材料の機械物性も低下する。したがって、樹脂硬化物のガラス転移温度は、繊維強化複合材料の耐熱性の指標とされる。熱硬化性樹脂の硬化物のガラス転移温度は硬化プロセスの熱履歴における最高の温度に相関する。航空機分野では、プロセスの最高温度が約 180℃となる硬化条件が選ばれることが多い。

ところが、約 180℃という高温で硬化するプロセスに対応するためには、型や副資材に相応の耐熱性が要求され、コストを高くする要因となる。型や副資材のコストダウンのためには、80℃～140℃程度の比較的低い温度で硬化（プリキュア）して脱型し、得られた繊維強化複合材料を約 180℃で加熱処理（アフターキュア）する方法が有効である。特に、真空バッグを用いる VaRTM 法では、硬化

温度が低いと安価な真空バッグ用フィルムが使用できるため、低温でプリキュアできる意味が大きい。

エポキシ樹脂と芳香族ポリアミンの反応性は比較的低く、低温で硬化すると硬化時間が長くなる。そこで、触媒を加えることにより硬化性を改良することが行われる。この目的に適した触媒としては、WO01/92368A1 に BF_3 アミン錯体、
5 US4554342A、特開 2002-003581 にスルホニウム塩、US5688877A に強酸アルキルエステル、US4593056A にポリフェノール化合物が開示されている。

触媒を用いる場合は、二液型エポキシ樹脂組成物が適している。一液型エポキシ樹脂組成物に触媒を添加すると、シェルフライフが短くなるのに対し、二液型
10 エポキシ樹脂組成物ではその問題がないためである。

航空機分野で用いる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物の硬化物には、多くの物性が優れることが要求される。前述のガラス転移温度が高いことに加え、弾性率、靱性に優れること、吸水によるガラス温度低下が少ない（すなわち耐湿熱性が優れる）こと、線膨張係数が小さいことが望まれる。4,4'-ジアミノジフェ
15 ニルスルホンおよび 3,3'-ジアミノジフェニルスルホンは、このような観点で優れた性質、特に線膨張率が小さいこと、耐熱性が高いこと、を硬化物に与える芳香族ポリアミンであり、航空機分野ではプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の硬化剤として広く用いられる。

ところが、ジアミノジフェニルスルホンは高融点の固体であるため、二液型エ
20 ポキシ樹脂組成物では使用されていない。固形の硬化剤をバッチで混合することは原理的に不可能ではないが、連続式の混合機を適用できないため、実用的に不便であるためである。このように高性能な成分を使用しにくいことが従来の二液型エポキシ樹脂組成物の問題点であった。

また、従来の RTM 用エポキシ樹脂組成物の大きな課題は、低粘度と硬化物物
25 性のトレードオフであった。クローズドモールドを用いる RTM 法では、比較的高い圧力で注入することも可能だが、VaRTM 法では、注入圧力として大気圧を利用するため、粘度が低くないと十分な含浸が達成できないため、注入時の粘度が低いことが求められる。しかも、 $80^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ でのプリキュアを前提にすると、ポットライフを確保するために注入温度は $40 \sim 90^{\circ}\text{C}$ に設定する必要がある。エ

ポキシ樹脂組成物はこの温度範囲から選ばれる注入温度で 500mPa・s 以下の粘度を有することが好ましい。ところが、硬化物物性の優れた RTM 用エポキシ樹脂組成物は、従来は一般に高粘度であり、高温で注入する必要があったため、VaRTM 法のような低温注入が好ましい低コスト成形法に適していなかった。高温注入を行う従来技術の例としては、*International SAMPE Technical Conference*, Vol. 31, pp. 296-306(2000)を挙げることができる。この例では、注入時の型温が 180℃である。

したがって、40～90℃の範囲から選ばれる注入温度において初期粘度が 500mPa・s 以下であり、80℃～140℃でのプリキュアが可能で、しかもその硬化物がガラス転移温度が高く、弾性率、靱性に優れ、吸水によるガラス温度低下が少なく、線膨張係数が小さい RTM 用エポキシ樹脂組成物が望まれていた。

発明の開示

本発明の目的は、比較的低い温度で低粘度であり、しかもその硬化物がガラス転移温度が高く、弾性率、靱性に優れ、吸水によるガラス温度低下が少なく、線膨張係数が小さく、高性能の繊維強化複合材料を低コストで製造するために適した液状エポキシ樹脂組成物、およびこれを用いた繊維強化複合材料の製造方法を提供することである。

エポキシ樹脂という用語は熱硬化性樹脂の一つのカテゴリの名称、および分子内に複数の 1,2-エポキシ基を有する化合物という化学物質のカテゴリの名称として用いられるが、以下の記述では後者の意味で用いられる。また、エポキシ樹脂組成物という用語はエポキシ樹脂と硬化剤、場合により他の添加剤を含む組成物を意味する。

本発明の第 1 のエポキシ樹脂組成物は、以下に示す構成要素 (1) ～ (3) を必須成分とし、その配合量が下記条件 (I) ～ (IV) を満たす組成物であって、構成要素 (3) が均一に溶解していることを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。

構成要素 (1) : 室温で液体であるエポキシ樹脂。

構成要素 (2) : 室温で液体である芳香族ポリアミン。

構成要素（３）：ジアミノジフェニルスルホン。

条件（Ⅰ）：組成物中の全エポキシ樹脂に対する構成要素（１）の配合量が６０～１００重量％である。

5 条件（Ⅱ）：組成物中の全ポリアミンに対する構成要素（２）と構成要素（３）の配合量の合計が７０～１００重量％である。

条件（Ⅲ）：組成物中の全ポリアミンに対する構成要素（３）の配合量が２５～６０重量％である。

条件（Ⅳ）：組成物中の全ポリアミンの全エポキシ樹脂に対する化学量論的比率が０．７～１．３である。

10 但し、上記において構成要素（２）は構成要素（３）を含まないものを意味する。

前記エポキシ樹脂組成物は、以下に示す２つの液体を混合して得られることが好ましい。

（Ａ１）液：構成要素（１）からなる液体。

15 （Ｂ１）液：構成要素（２）と（３）からなり、構成要素（３）が均一に溶解している液体。

ここで、（Ｂ）液は５℃にて３０日保管した後に構成要素（３）の析出が見られない性状の液体であることが好ましい。これを実現するためには、構成要素（３）が３，３’-ジアミノジフェニルスルホンと４，４’-ジアミノジフェニ
20 ルスルホンからなることが好ましい。２種類の異性体を用いることにより、１種類の異性体を用いる場合より、飛躍的に溶液の安定性が改良させるためである。また、構成要素（２）は、低粘度であるジエチルトルエンジアミンであることが、組成物の粘度を低くする効果があるため好ましい。

さらに、前記エポキシ樹脂組成物は、１８０℃で２時間硬化して得られる硬化
25 物のガラス転移温度が１７０℃以上であり、３０℃から１６０℃における線膨張係数が $7 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 以下であることが好ましい。線膨張係数が上記範囲にあると、繊維強化複合材料の引張強度が優れるためである。

前記エポキシ樹脂組成物は、８０℃での初期粘度が１～５００ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であり、８０℃での１時間放置したときの粘度が初期粘度の４倍以下であることが良

好な含浸性を得るために好ましい。

また、比較的低温のプリキュアを可能にするため、 130°C で2時間硬化して得られる硬化物のガラス転移温度が 120°C 以上であることが好ましい。

上記の粘度安定性と低温硬化性を実現するために、前記エポキシ樹脂組成物は、
5 強酸アルキルエステル、オニウム塩、ルイス酸アミン錯体、ポリフェノールより選ばれる硬化促進剤を含むことが好ましい。

本発明の第2のエポキシ樹脂組成物は、少なくとも下記の構成要素(4)～
(6)を含み、硬化物の理論架橋点間分子量が $250\sim 350\text{ g/mol}$ の範囲
内であり、かつ 80°C での初期粘度が $1\sim 500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲内である繊維
10 強化複合材料用エポキシ樹脂組成物である。

(4) : 3官能以上の芳香族エポキシ樹脂

(5) : 2官能芳香族エポキシ樹脂

(6) : 芳香族ポリアミン

ただし、理論架橋点間分子量＝全エポキシ樹脂硬化物の重量／全エポキシ樹脂
15 硬化物が持つ架橋点の数。

理論架橋点間分子量が前記の範囲にあることは、硬化物が耐熱性と靱性を両立
するために必要である。

ここで、構成要素(4)は、 N,N,N',N' -テトラグリシジル-4,4'-ジ
アミノジフェニルメタン、 N,N,O -トリグリシジル- m -アミノフェノール、
20 N,N,O -トリグリシジル- p -アミノフェノール、これらのアルキル置換誘導体、
および N,N,N',N' -テトラグリシジル- m -キシレンジアミンよりなる群から選ば
れる少なくとも1種であることが好ましい。

また、構成要素(5)に好適なエポキシ樹脂として、フェノールまたはその置
換基誘導体とジシクロペンタジエンの縮合物のポリグリシジルエーテル、ジヒド
25 ロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルまたはその置
換基誘導体のジグリシジルエーテル、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレ
ンジグリシジルエーテル、フェノールアラルキル樹脂のポリグリシジルエーテル
が挙げられる。

前記エポキシ樹脂組成物は、 180°C で2時間硬化して得られる硬化物の2

5℃における曲げ弾性率が、3.3～4.5 GPaの範囲内であるところが好ましく、同硬化物のガラス転移温度は170℃以上であることが好ましい。

本発明の第3のエポキシ樹脂組成物は、フェノールアルキル樹脂のポリグリシジルエーテルとポリアミンからなる繊維強化複合材料エポキシ樹脂組成物である。

本発明の第4のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と芳香族ポリアミンからなり、かつ80℃での初期粘度が1～500 mPa・sの範囲内であり、かつ180℃で2時間硬化して得られる硬化物を沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度が130℃以上であることを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物である。

前記エポキシ樹脂組成物は、180℃で2時間硬化して得られる硬化物の82℃における曲げ弾性率が2.3 GPa以上であることが好ましい。

これらの条件を満たすことにより、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物をマトリックスとする繊維強化複合材料は湿熱圧縮強度が優れたものになる。

本発明の第5のエポキシ樹脂組成物は、以下に示す2つの液体を混合して得られることを特徴とする。

(A3) 液：下記構成要素(9) および構成要素(10)

(B3) 液：芳香族ポリアミンからなる液体。

構成要素(9)：N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンおよびそのアルキル置換誘導体より選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂

構成要素(10)：N,N-ジグリシジルアニリンまたはそのアルキル置換誘導体より選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂

このエポキシ樹脂組成物は、全エポキシ樹脂中の構成要素(9)の比率が30～90重量%、構成要素(10)の比率が10～30%であることが好ましい。

このエポキシ樹脂組成物は、硬化物の吸水によるガラス転移温度低下が小さいという特徴を有する。

本発明の繊維強化複合材料の製法は、これらのエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸し、加熱硬化することを特徴とする。本発明の繊維強化複合材料の製法は、

これらのエポキシ樹脂組成物を 40～90℃から選ばれる温度で強化繊維に含浸させ、80℃～140℃から選ばれる温度でプリキュアし、170～190℃から選ばれる温度でアフターキュアすることが好ましい。

5 本発明の繊維強化複合材料は、前記のエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維からなる。本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維の体積含有率が50～85%であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と芳香族アミンからなる液状のエポキシ樹脂組成物である。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、以下の2種の液体を混合して得られるものであることが好ましい。

(A) エポキシ樹脂からなる液体

(B) 芳香族アミンからなる液体

15 これには(A)液と(B)液を別個に保管することにより、全成分を混合して保管するよりはるかに長いシェルフライフを実現できるという利点がある。このことは後述のように硬化促進剤を含む場合に特に大きな利点となる。長いシェルフライフを得るためだけなら(A)と(B)の片方が固体であってもかまわないが、両方が液体であると連続式の混合機が使用しやすいという大きな利点をもつ。

20 本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は比較的低温で良好な含浸性を得るために、80℃での初期粘度が1～500 mPa・sの範囲内であることが好ましい。また、この目的には十分長いポットライフをもつ必要があり、80℃で1時間放置したときの粘度が初期粘度の4倍以下であることが好ましく、80℃で1時間放置したときの粘度が1～1000 mPa・sであることがさらに好ましい。

25 本発明のエポキシ樹脂組成物に用いる芳香族ポリアミンは、室温で液体である単一成分を用いてもよく、混合物を用いてもよい。混合物の成分には室温で固形の芳香族アミンを含んでもよいが、混合物が室温で液体である必要がある。

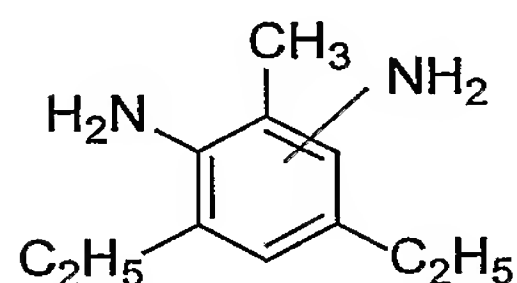
ここで、室温は25℃と定義する。以下の記述では、液状、固形という用語は

特にとこわらない限り 25℃ における性状を示すものとする。

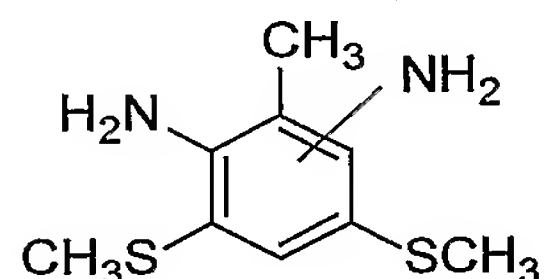
固形芳香族ポリアミンを成分として含む混合物を用いる場合は、少なくとも 1 種の液状芳香族ポリアミンをその成分として用いることが好ましい。複数の固形芳香族ポリアミンを混合して液状混合物を得ることは不可能ではないが、一般に

5 困難である。

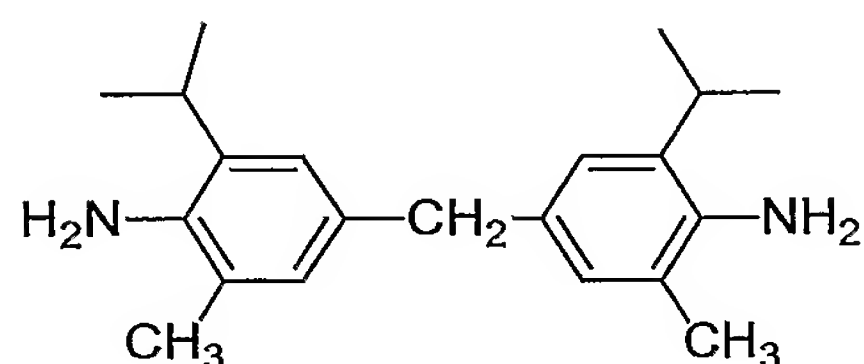
本発明のエポキシ樹脂に好適に用いられる液状の芳香族ポリアミンの例としては、ジエチルトルエンジアミン（2,4-ジエチル-6-メチル-*m*-フェニレンジアミンと 4,6-ジエチル-2-メチル-*m*-フェニレンジアミンを主成分とする混合物）、



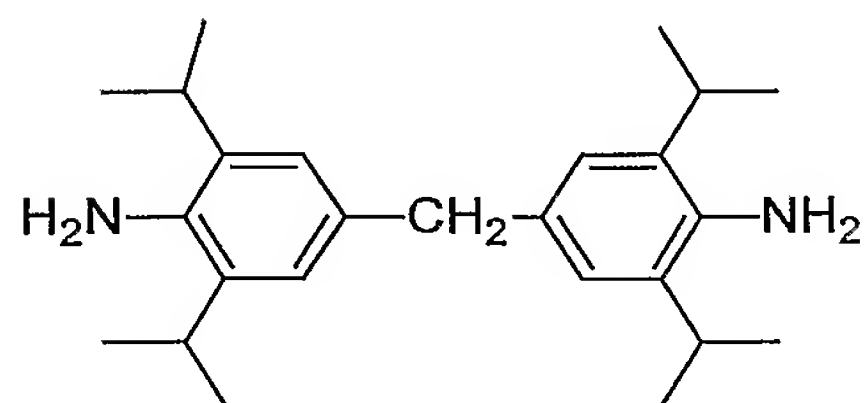
10 ビス(メチルチオ)トルエンジアミン、



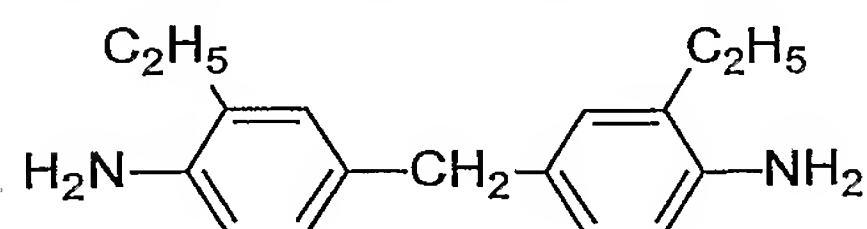
2, 2' -ジイソプロピル-6, 6' -ジメチル-4, 4' -メチレンジアニリン、



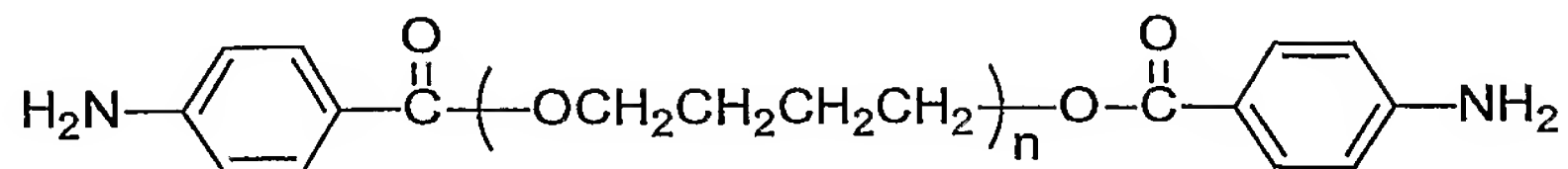
15 2, 2' , 6, 6' -テトライソプロピル-4, 4' -メチレンジアニリン、



2, 2' -ジエチル-4, 4' -メチレンジアニリン、



ポリオキシテトラメチレンビス(*p*-アミノベンゾエート)

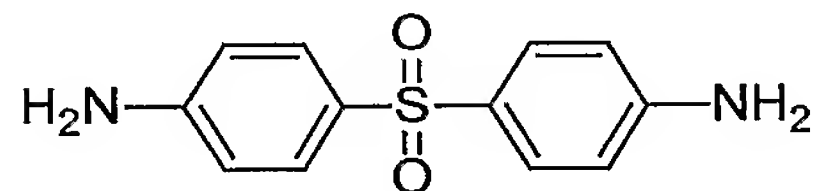


を挙げることができる。

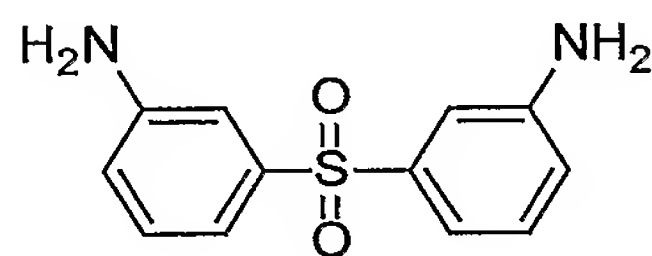
これらのうちでは、低粘度でガラス転移温度などの硬化物物性も優れるジエチ

5 ルトルエンジアミンが最も好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、固形芳香族ポリアミンとしてジアミノジフェニルスルホンを含むことが好ましい。ジアミノジフェニルスルホン、特に代表的な異性体である 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン



10 および 3,3'-ジアミノジフェニルスルホン

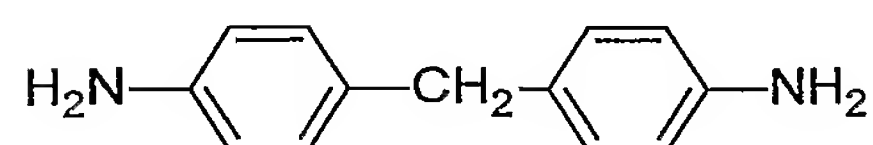


は、硬化物の耐熱性が優れること、線膨張係数が小さいことなど優れた性質をもつ。

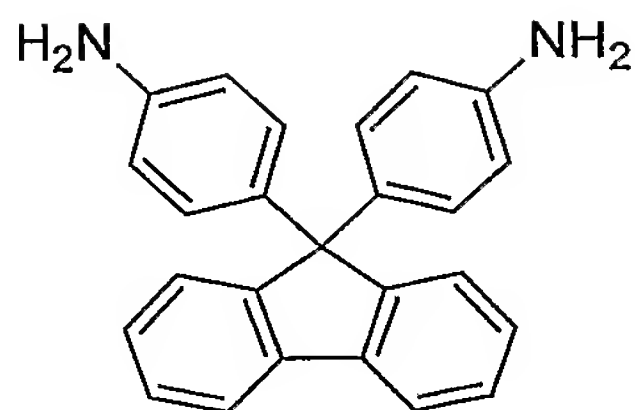
ところが、ジアミノジフェニルスルホンは、液状芳香族ポリアミンと高温で混
15 合して液体としても、低温で長時間放置すると結晶として析出しやすい。2つの異性体のうちでは 3,3'-ジアミノジフェニルスルホンの方が結晶として析出しにくい。ところが、2つの異性体と液状芳香族ポリアミンを混合した液体は、単一の異性体と液状芳香族ポリアミンの混合物よりはるかに結晶の析出が起こりにくく好ましい。

20 本発明のエポキシ樹脂組成物は、任意成分としてジアミノジフェニルスルホン以外の固形芳香族ポリアミンを含むことも可能である。

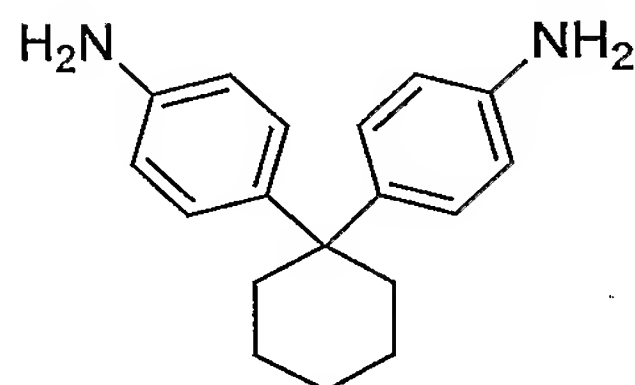
好ましい固形芳香族ポリアミンとしては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、



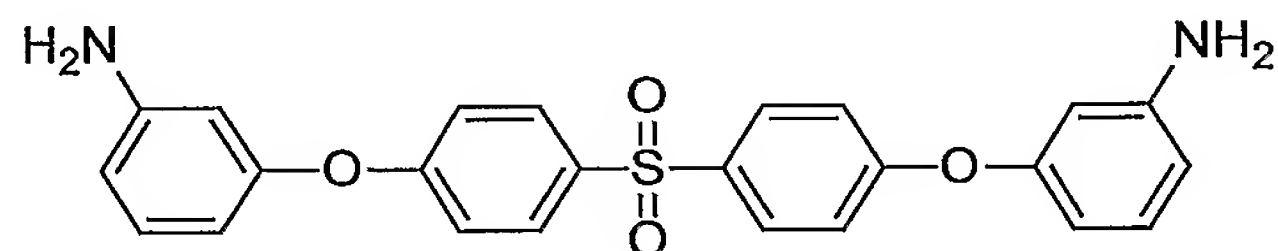
9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、



1,1--ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、

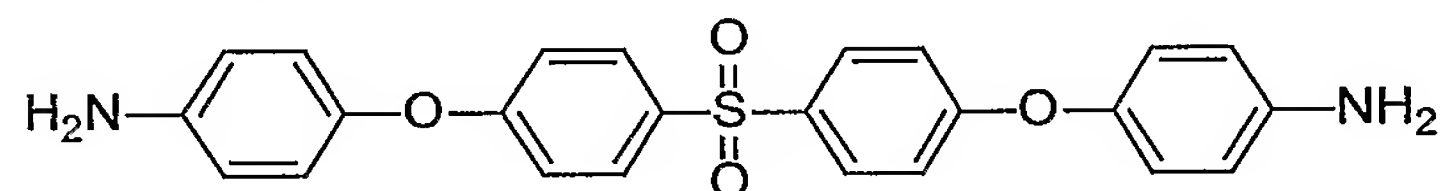


ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、



5

ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン



を挙げることができる。ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホンは、
4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホンと共に用い
ると結晶析出しにくい性質をもつため特に好ましい。

10

本発明のエポキシ樹脂組成物は、任意成分として脂肪族ポリアミンを含むことも可能である。

本発明のエポキシ樹脂組成物中の全ポリアミンに対する液状芳香族ポリアミンとジアミノジフェニルスルホンの配合量の合計は70～100重量%であることが好ましい。

15

また、本発明のエポキシ樹脂組成物中の全ポリアミンに対するジアミノジフェニルスルホンの配合量は25～60重量%であることが好ましい。ジアミノジフェニルスルホンの配合量が25重量%より小さいと線膨張係数が小さいなどの特徴を現しにくく、60重量%を超えると結晶が析出しやすくなる。

20

4,4'-ジアミノジフェニルスルホンと3,3'-ジアミノジフェニルスルホンを配合

する場合は、結晶析出を抑止するために、両者の重量比は 10 : 90 ~ 90 : 10 であることが好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、180℃で2時間硬化した場合の線膨張係数が、30℃から160℃における線膨張係数が $7 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 以下であることが好ましい。

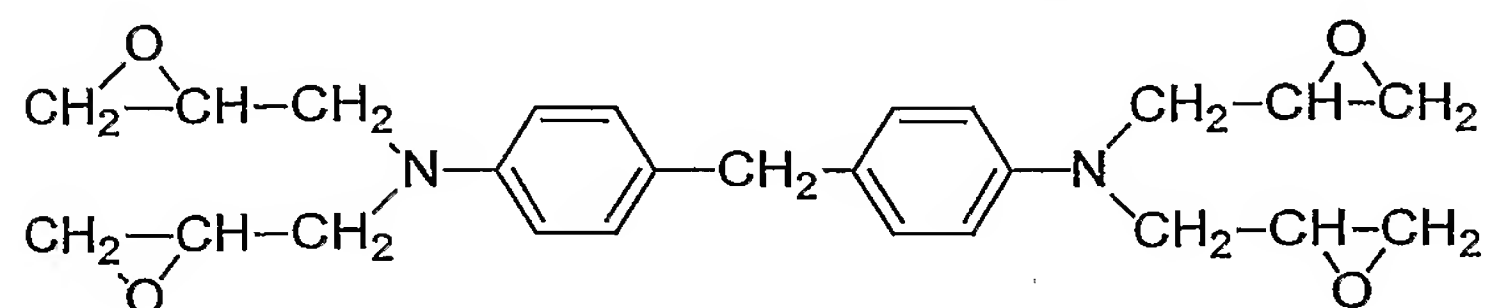
代表的な強化繊維である炭素繊維の線膨張係数が極めて小さいため、好ましい線膨張係数の下限は理論的には0であるが、実質的な下限はおよそ $5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ である。

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いるエポキシ樹脂は、室温で液体である単一成分を用いてもよく、混合物を用いてもよい。混合物の成分には室温で固形のエポキシ樹脂を含んでもよいが、混合物が室温で液体である必要がある。

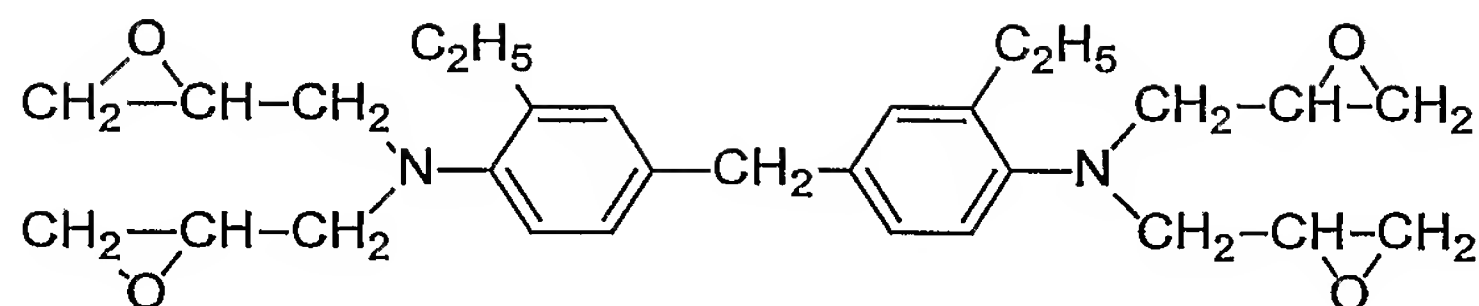
非常に多数のエポキシ樹脂が工業的に用いられているが、高いガラス転移温度と弾性率をもつ硬化物を得るためには、芳香族エポキシ樹脂が有利である。したがって、本発明のエポキシ樹脂組成物には、少なくとも1種の芳香族エポキシ樹脂を含むことが好ましい。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化物の架橋密度が適切な範囲になるよう、3官能以上の芳香族エポキシ樹脂と2官能以上3官能未満の芳香族エポキシ樹脂を共に用いることが好ましい。

以下に、好ましいエポキシ樹脂の具体例を示す。市販のエポキシ樹脂は一般に異性体や分子量の異なるオリゴマーの混合物なので、掲示した構造式は主要成分を示す。

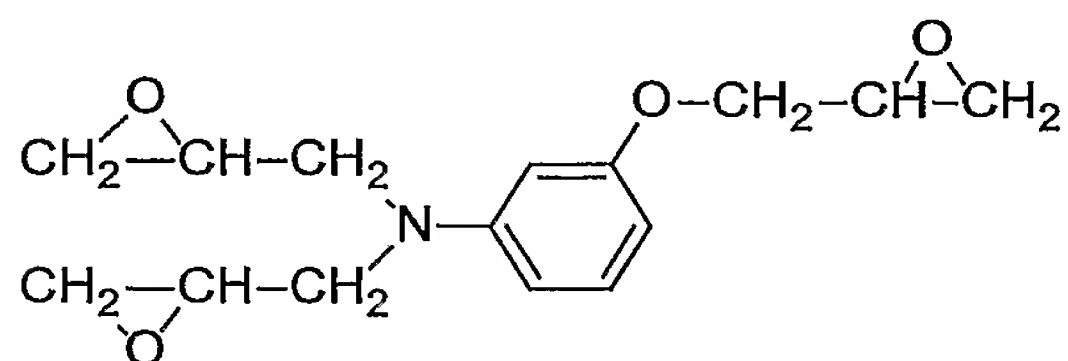
好ましい3官能以上のエポキシ樹脂としては、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン（室温で液体）、



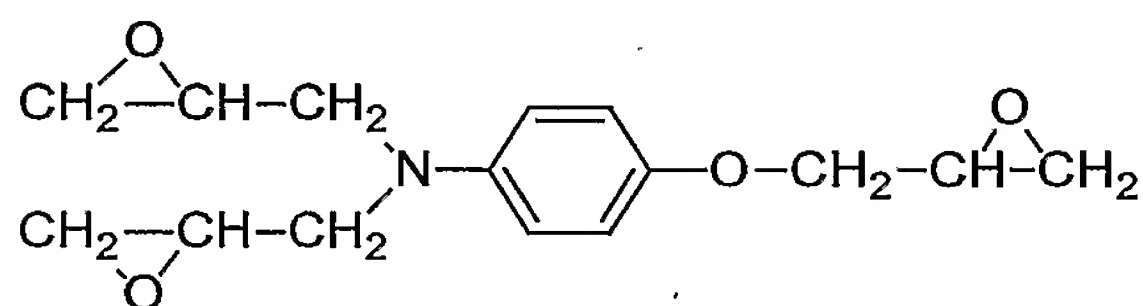
N,N,N',N'-テトラグリシジル-3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン（室温で液体）、



N,N,O-トリグリシジル-m-アミノフェノール（室温で液体）、

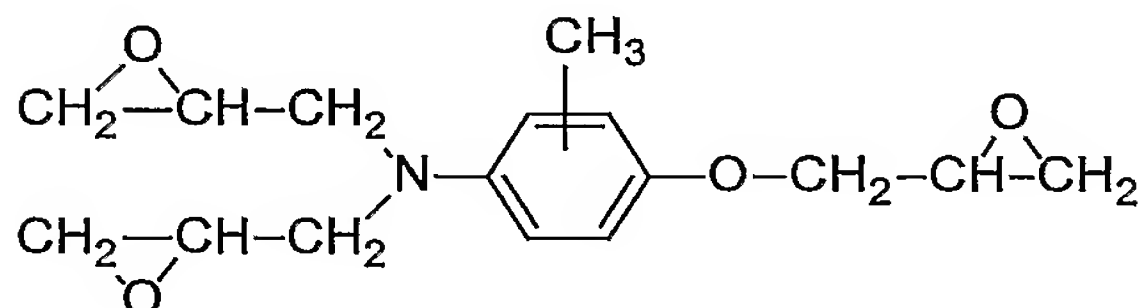


N,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール（室温で液体）、

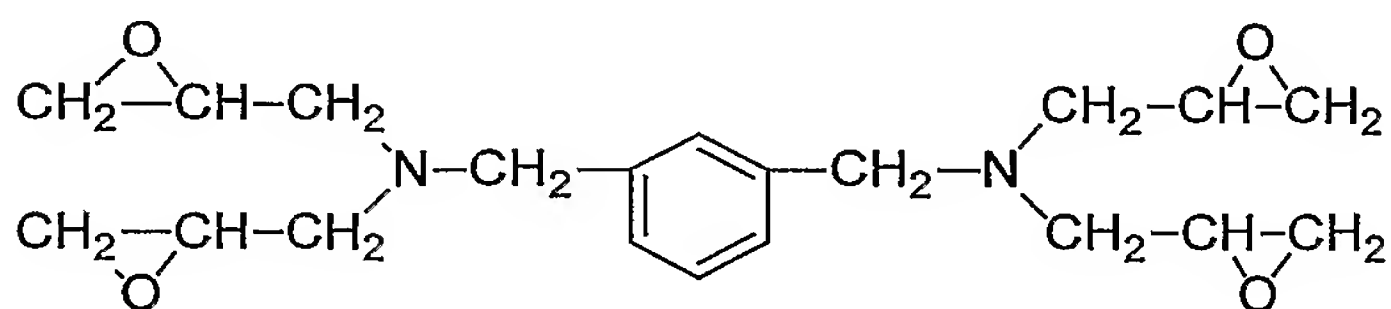


5

N,N,O-トリグリシジル-p-アミノクレゾール（室温で液体）、

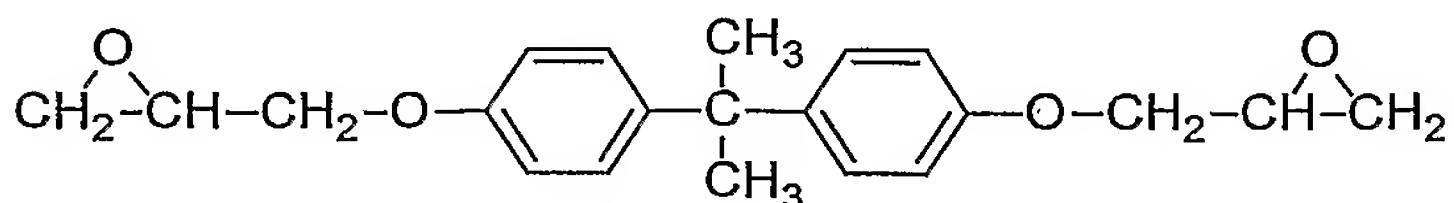


N,N,N',N'-テトラグリシジール-m-キシレンジアミン（室温で液体）、

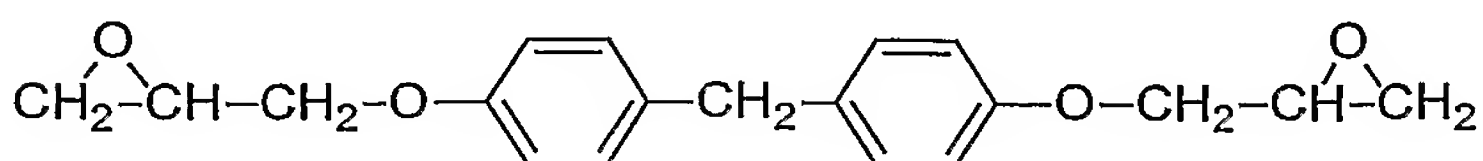


10 が挙げられる。

好ましい2官能のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル（室温で液体または固体）、

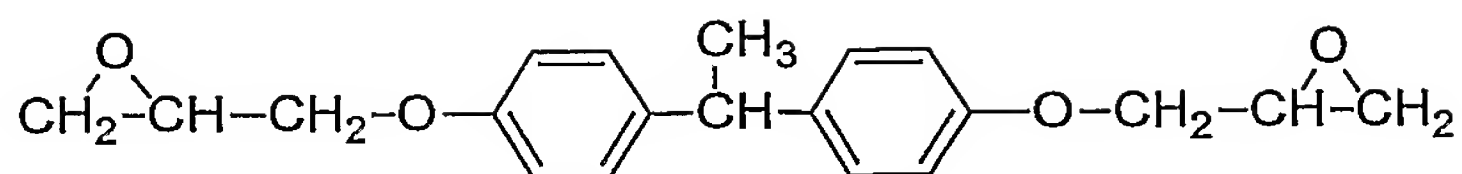


ビスフェノールFジグリシジルエーテル（室温で液体または固体）、

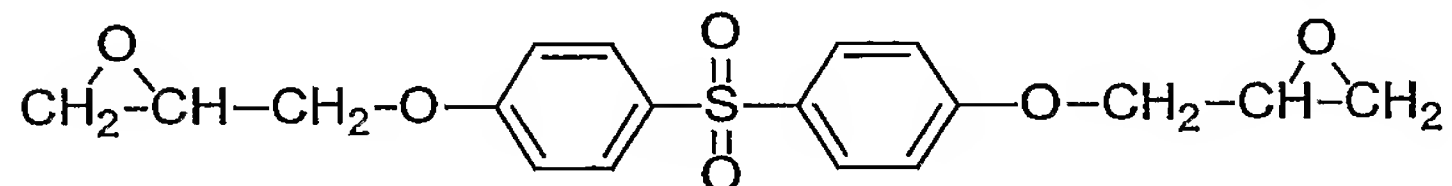


15

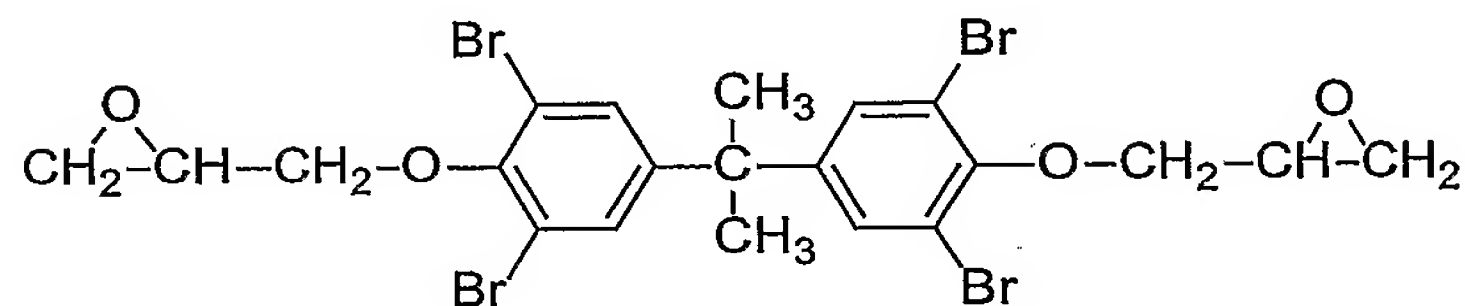
ビスフェノールADジグリシジルエーテル（室温で液体）、



ビスフェノール S ジグリシジルエーテル（室温で固体）、

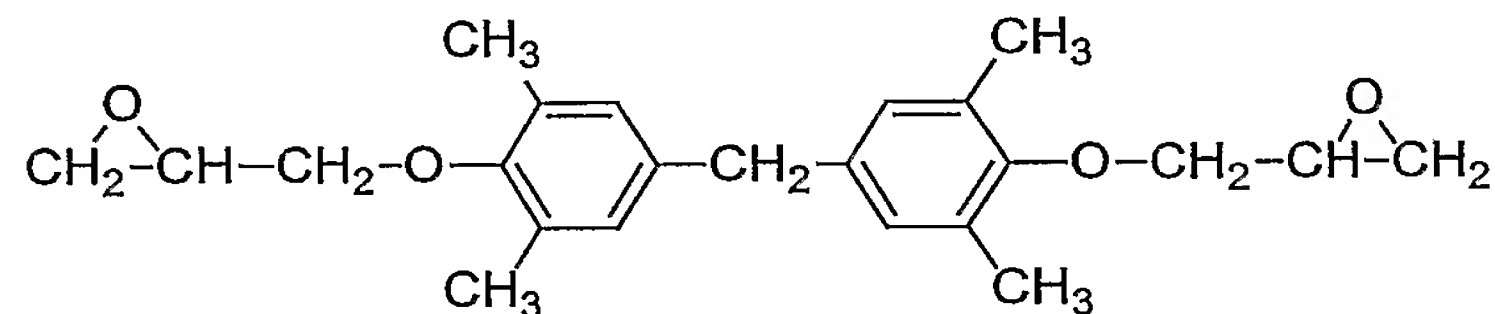


テトラブロモビスフェノール A ジグリシジルエーテル（室温で固体）、

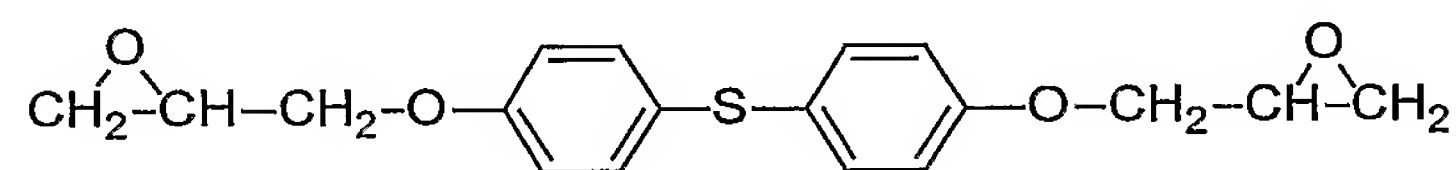


5

テトラメチルビスフェノール F ジグリシジルエーテル（室温で固体）、

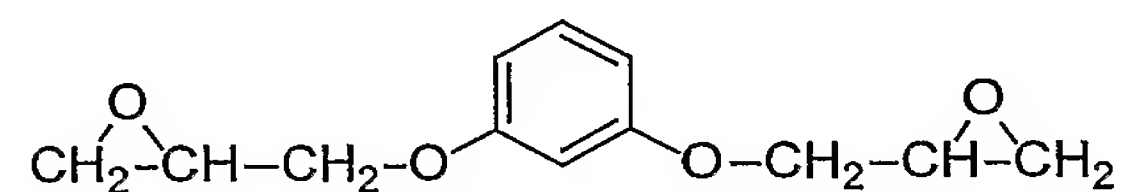


4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドジグリシジルエーテル（室温で固体）、

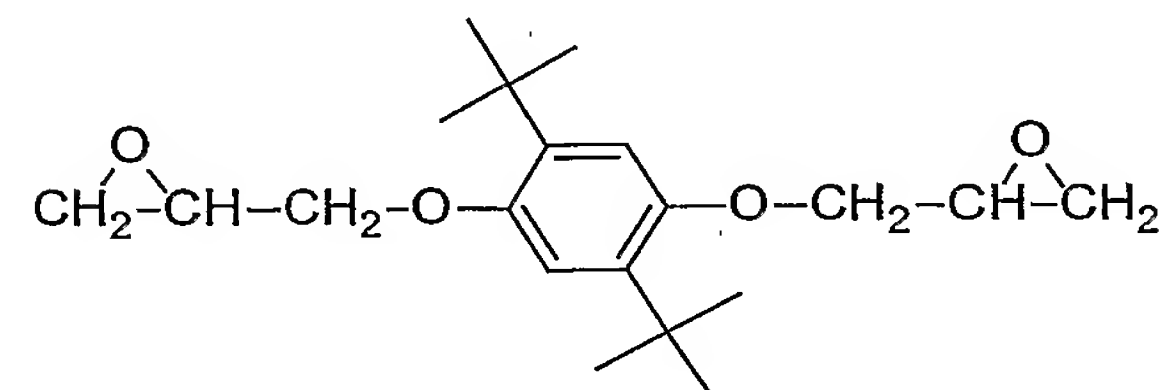


10

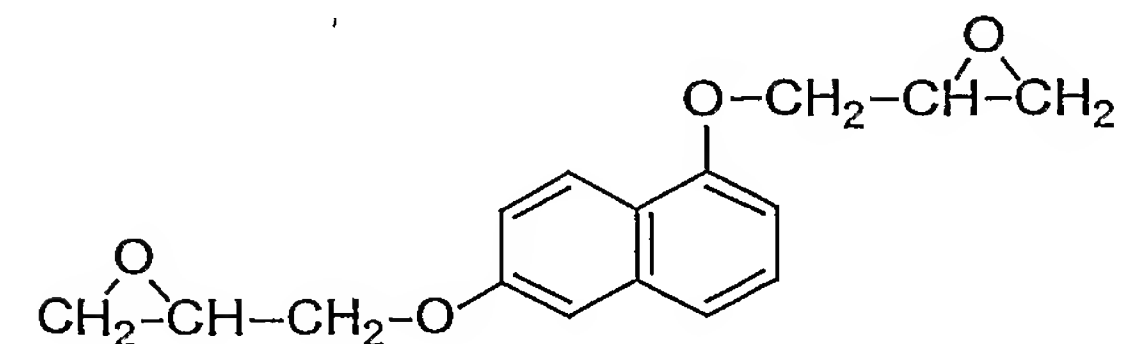
レゾルシノールジグリシジルエーテル（室温で液体）、



2,5-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノンジグリシジルエーテル（室温で固体）、

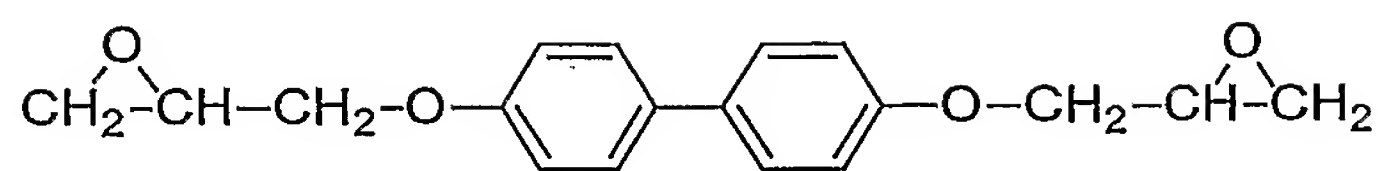


1,6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル（室温で液体または固体）、

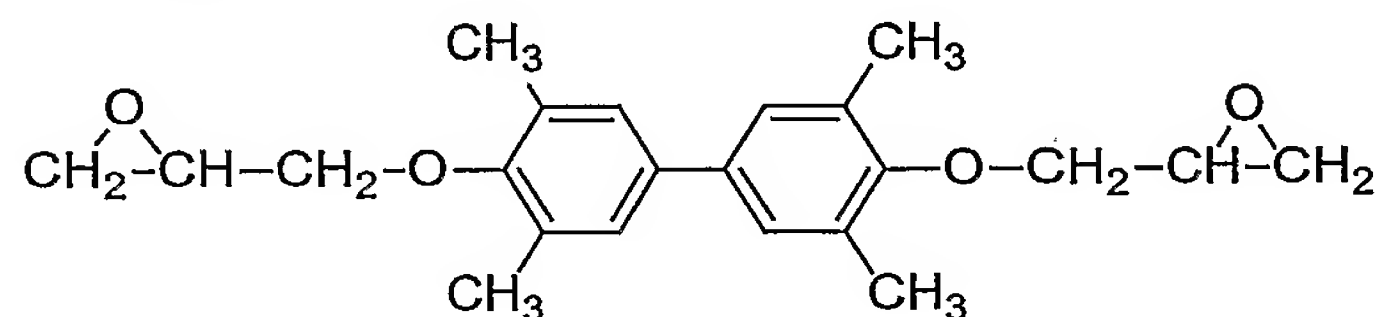


15

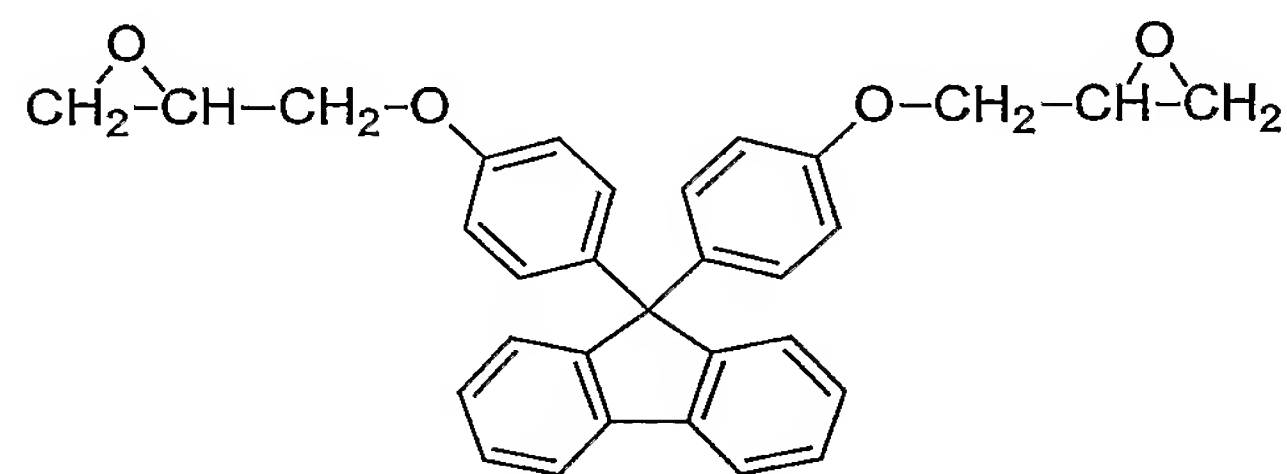
4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル（室温で固体）、



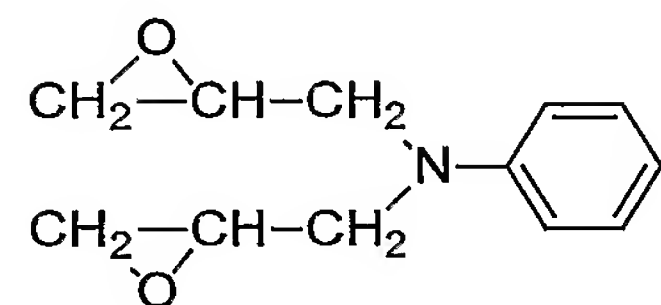
3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル（室温で固体）、



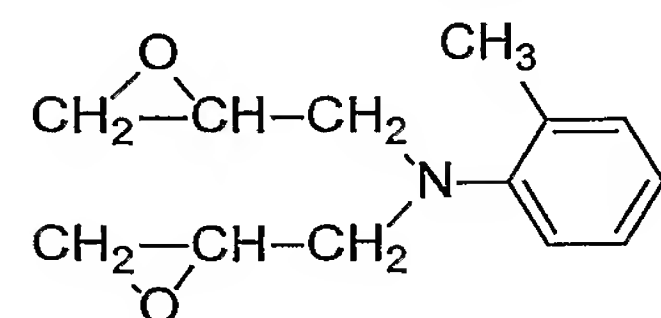
- 5 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンジグリシジルエーテル（室温で固体）、



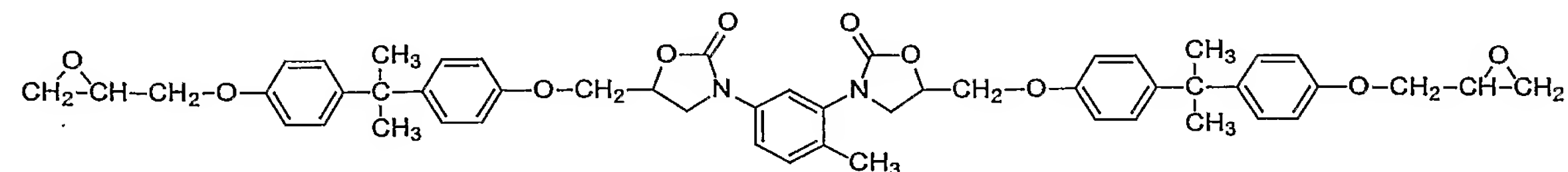
N,N-ジグリシジルアニリン（室温で液体）、



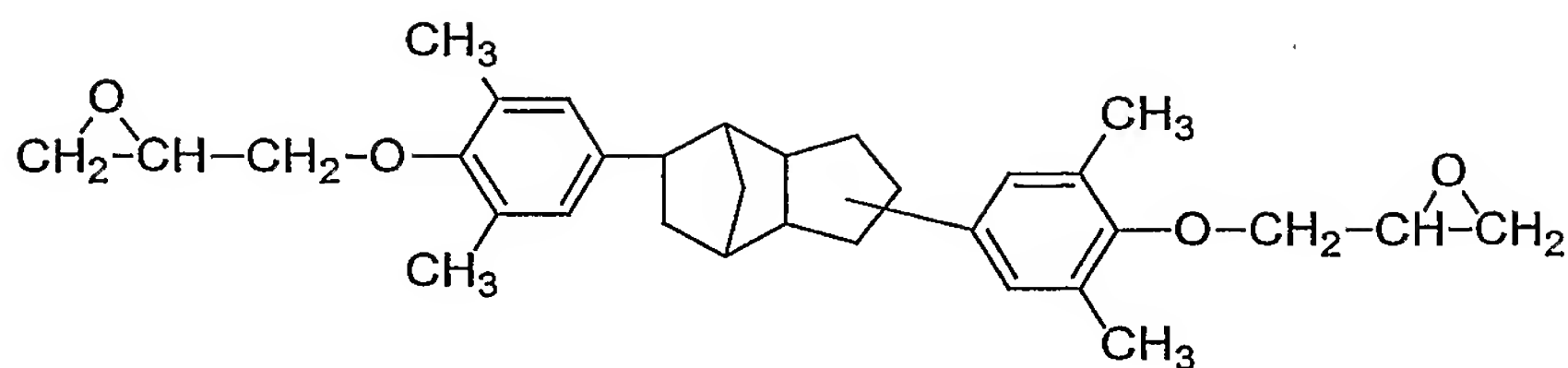
- 10 N,N-ジグリシジル-*o*-トルイジン（室温で液体）、



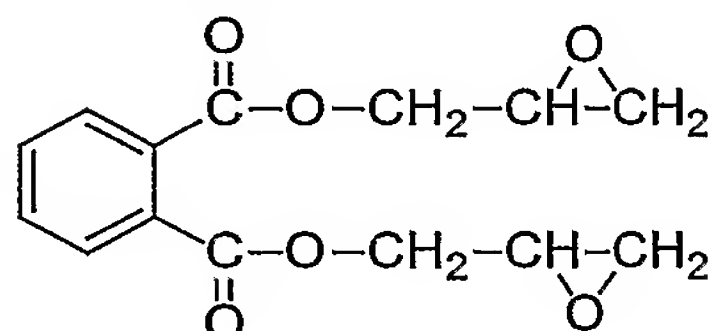
ビスフェノールAジグリシジルエーテル2分子とトリレンジイソシアネート1分子の反応で得られるオキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂（室温で固体）、



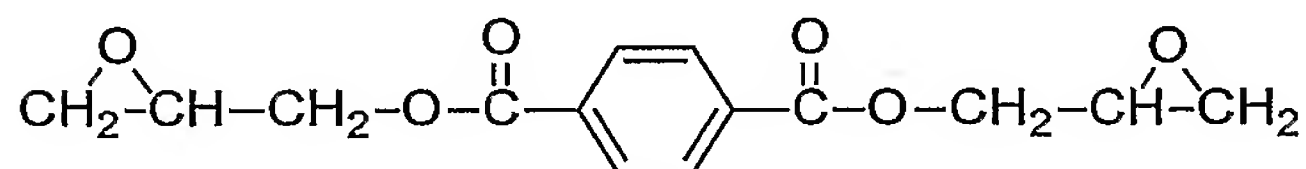
- 15 2,6-キシレノール2分子とジシクロペンタジエン1分子の縮合物のジグリシジルエーテル（室温で固体）、



フタル酸ジグリシジル（室温で液体）、



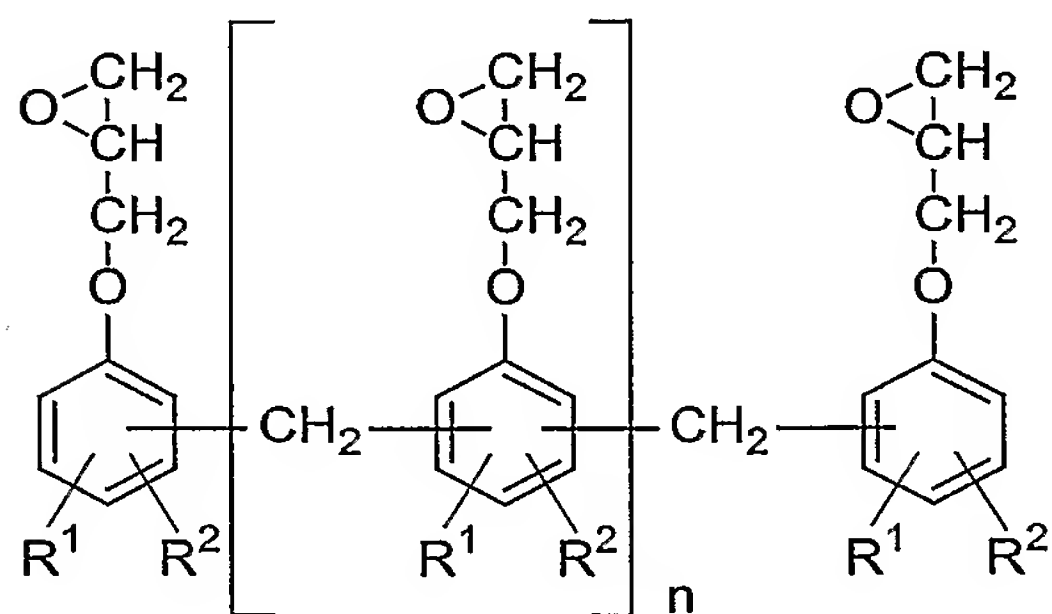
テレフタル酸ジグリシジル（室温で固体）



5

などを挙げることもできる。

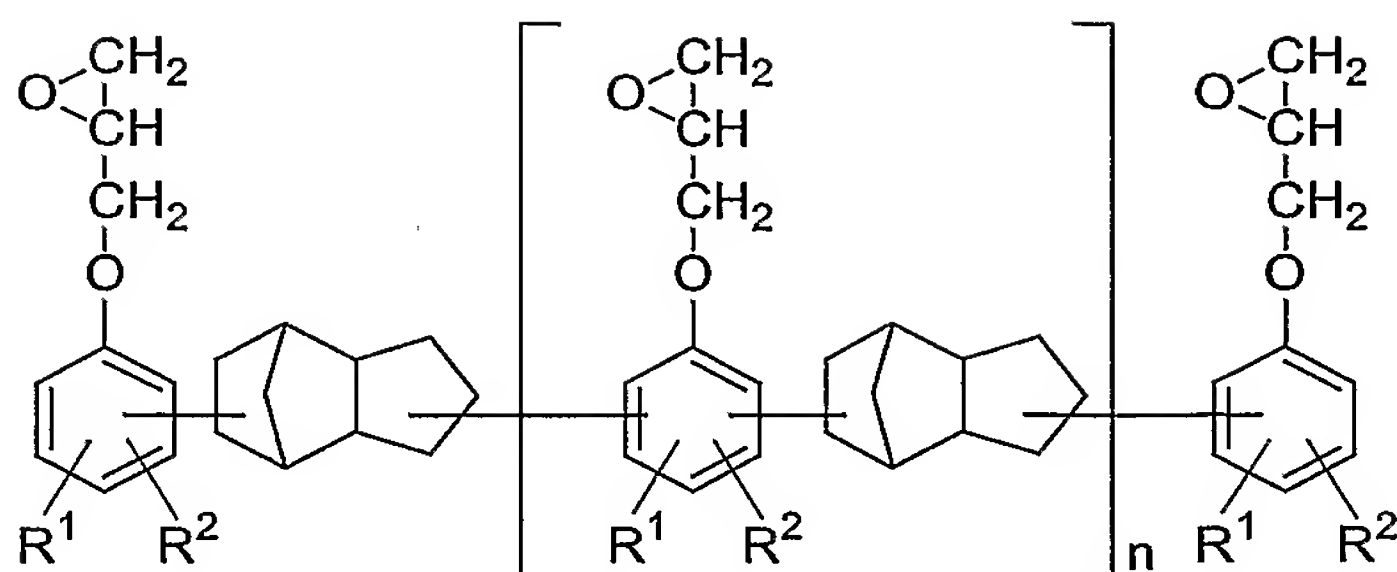
2官能以上3官能未満のエポキシ樹脂としては、フェノールまたはその置換基誘導体とホルムアルデヒドの縮合物すなわちノボラックのポリグリシジルエーテル（通常室温で固体）、



10

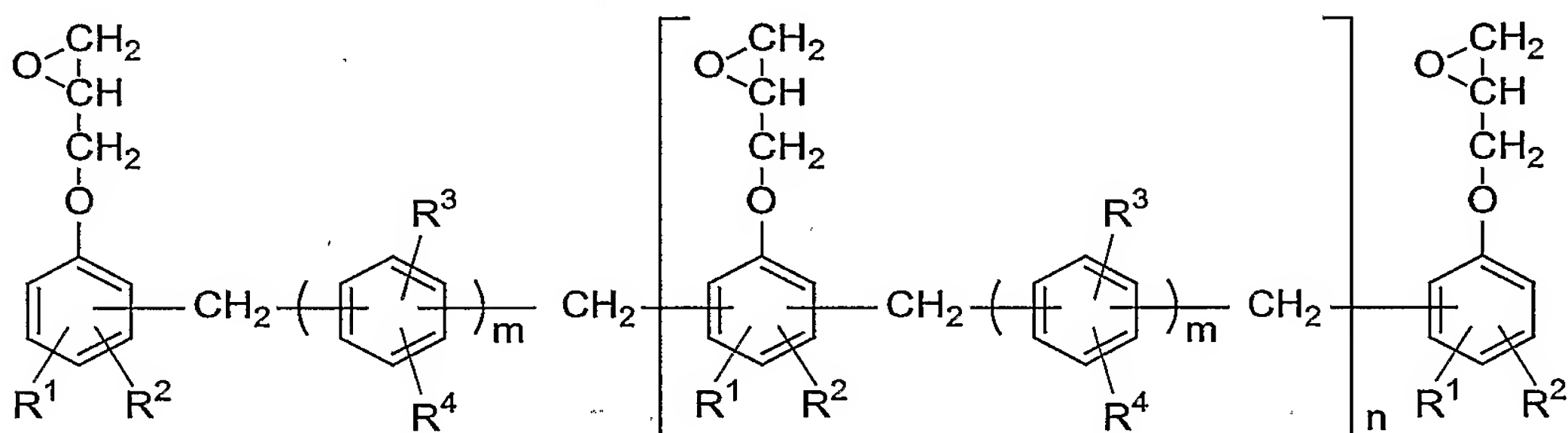
（ここで、 R^1 、 R^2 は水素、炭素数1～8のアルキル基、ハロゲンのいずれかを表し、 n は0以上1未満の実数である。）

フェノールまたはその置換基誘導体とジシクロペンタジエンの縮合物のポリグリシジルエーテル（通常室温で固体）、



(ここで、 R^1 、 R^2 は水素、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、ハロゲンのいずれかを表し、 n は 0 以上 1 未満の実数である。)

フェノールアルキル樹脂のポリグリシジルエーテル (通常室温で固体)



(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、ハロゲンのいずれかを表し、 m は 1 ～ 4 の整数であり、 n は 0 以上 1 未満の実数である。)
を挙げることができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、上記の芳香族エポキシ樹脂の他に脂肪族エ
10 ポキシ樹脂を任意成分として含むことができる。

このましい脂肪族エポキシ樹脂としては、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボ
ン酸 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エ
ーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジル、ネオペンチレングリコールジグリ
シジルエーテルを挙げることができる。ただし、エポキシシクロヘキサン環を含
15 む 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、
ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテルの配合量が多いと反応性が低くなる。
特に、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸 3,4-エポキシシクロヘキシルメチ
ルを配合する場合は、後述の硬化促進剤も配合する必要がある。また、グリシジ
ル基を含むヘキサヒドロフタル酸ジグリシジル、ネオペンチレングリコールジグ

リシジルエーテルは、反応性には問題ないが、配合量が多いと硬化物のガラス転移温度が低くなる。したがって、これらの脂肪族エポキシ樹脂の配合量は、全エポキシ樹脂の30重量%以下であることが好ましい。

5 本発明の目的の一つは、硬化物が十分高いガラス転移温度と十分高い伸度や靱性をあわせ持つことである。

本発明のエポキシ樹脂は、180℃で2時間硬化して得た硬化物のガラス転移温度が170℃以上であることが好ましく、180℃以上であることがより好ましい。また、180℃で2時間硬化して得た硬化物の伸度が4%以上あることが好ましく、5%以上であることがより好ましい。

10 本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記の好ましいガラス転移温度と伸度を実現するために、硬化物の理論架橋点間分子量 α が250～350 g/molの範囲内であることが好ましい。ここで、理論架橋点間分子量 α とはエポキシ樹脂硬化物の質量 W をエポキシ樹脂硬化物が持つ架橋点の数の理論値 C で除した値であり、硬化物の架橋密度と反比例の関係にあり、硬化物のガラス転移温度や弾性率と負
15 の相関があることが知られている。理論架橋点間分子量が250 g/mol未満であると、エポキシ樹脂硬化物の架橋密度が大きくなりすぎるため、耐熱性は優れるものの、エポキシ樹脂硬化物の伸度や靱性が低くなり、得られる繊維強化複合材料の引張強度、衝撃後圧縮強度、耐疲労性などが低下することがある。逆に、理論架橋点間分子量が350 g/molよりも大きいと、架橋密度が小さくなり
20 過ぎるため、硬化物のガラス転移温度が低くなり、繊維強化複合材料の機械的な耐熱性が低下することがある。

理論架橋点間分子量 α はエポキシ樹脂硬化物の質量 W （単位：g）を以下に述べる計算によって求めることができる。

まず、エポキシ樹脂組成物中に、 n 種のエポキシ樹脂成分が含まれる場合、このうち i 番目のエポキシ樹脂成分の配合量を a_i （単位：g）とする。また、エポ
25 キシ樹脂組成物中に l 種のポリアミン成分が含まれる場合、このうち j 番目のポリアミンの配合量を b_j （単位：g）とすると、エポキシ樹脂硬化物の重量 W （単位：g）は式（1）で表される。

$$W = \sum_{i=1}^n a_i + \sum_{j=1}^l b_j \quad \dots\dots (1)$$

エポキシ樹脂硬化物が持つ架橋点の数の理論値 C は、エポキシ樹脂とポリアミンの配合比が化学量論量的に当量である、すなわち、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数と活性水素のモル数が等しい場合は、以下のように計算される。

- 5 i 番目のエポキシ樹脂成分のエポキシ当量を E_i (単位: g/eq)、 i 番目のエポキシ樹脂成分 1 分子が持つエポキシ基の数を x_i とする。また、エポキシ樹脂組成物における j 番目のポリアミン成分の活性水素当量を H_j (単位: g/eq)、 j 番目のポリアミン成分 1 分子が持つ活性水素の数を y_j とすると、エポキシ樹脂硬化物に含まれる全架橋点の数 C (単位: mol) は、全てのエポキシ基が全てのポリアミンの活性水素と反応するものとする式 (2) で求められる。

$$C = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{a_i}{E_i \times x_i} \times (x_i - 2) \right\} + \sum_{j=1}^l \left\{ \frac{b_j}{H_j \times y_j} \times (y_j - 2) \right\} \quad \dots\dots (2)$$

式 (2) において、 $E_i \times x_i$ 、および $H_j \times y_j$ はそれぞれ i 番目のエポキシ樹脂成分の平均分子量、および j 番目のポリアミン成分の平均分子量である。また、

- 15 $(x_i - 2)$ は、 i 番目のエポキシ樹脂成分 1 分子によって生じる架橋点の数であり、 $(y_j - 2)$ は j 番目のポリアミン 1 分子中によって生じる架橋点の数である。

ポリアミンの活性水素当量、エポキシ樹脂のエポキシ当量は、化成品の場合には通常メーカーの資料により知ることができる。当量の数値が未知であっても、純品の場合は構造式からの計算により、混合物の場合は滴定による実測により知ることができる。

- 20 エポキシ樹脂とポリアミンの配合比が化学量論的に当量ではない場合、全架橋点の数

C は以下のように計算される。

まず、エポキシ樹脂とポリアミンの配合比指数 β を式 (3) により求める。

$$\beta = \frac{\sum_{j=1}^l \frac{b_j}{H_j}}{\sum_{i=1}^n \frac{a_i}{E_i}} \quad \dots\dots (3)$$

$\beta > 1$ の場合、すなわちポリアミンが化学量論的に過剰の場合は、全架橋点の数 C は式 (4) で計算される。

$$C = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{a_i}{E_i \times x_i} \times (x_i - 2) \right\} + \frac{1}{\beta} \times \sum_{j=1}^l \left\{ \frac{b_j}{H_j \times y_j} \times (y_j - 2) \right\} \quad \dots\dots (4)$$

5 $\beta < 1$ の場合、すなわちエポキシ樹脂が化学量論的に過剰の場合は、全架橋点の数 C は式 (5) で計算される。

$$C = \beta \times \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{a_i}{E_i \times x_i} \times (x_i - 2) \right\} + \sum_{j=1}^l \left\{ \frac{b_j}{H_j \times y_j} \times (y_j - 2) \right\} \quad \dots\dots (5)$$

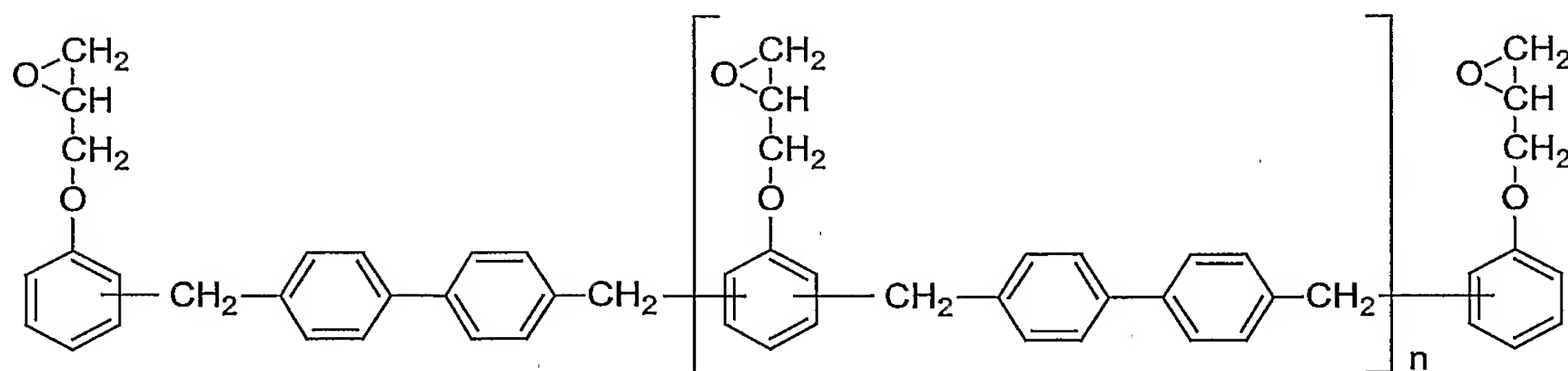
本発明のエポキシ組成物は、全ポリアミンの全エポキシ樹脂に対する化学量論的比率 β が 0.7 ~ 1.3 であることが好ましい。前記の範囲を外れると、硬化物の耐熱性や弾性率が低くなるため好ましくない。

10 硬化物の理論架橋密度が上述の好ましい範囲内にあり、なおかつガラス転移温度が上述の好ましい範囲にある樹脂組成物を得るためには、官能基数が少なく、具体的には 2 以上 3 未満であり、剛直な骨格を有するエポキシ樹脂を配合することが有効である。

15 この目的で好ましいエポキシ樹脂は、フェノールまたはその置換基誘導体とジシクロペンタジエンの縮合物のポリグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルまたはその置換基誘導体のジグリシジルエーテル、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンジグリシジルエーテル、フェノールアラルキル樹脂のポリグリシジルエーテルである。

20 特にフェノールアラルキル樹脂のポリグリシジルエーテルは、エポキシ当量が大きくかつ硬化物の耐熱性を高める効果が大きいために特に好ましい。

市販のフェノールアラルキル樹脂のポリグリシジルエーテルの中では、次式に示すビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂が、エポキシ当量、硬化物の耐熱性の点で有利であり、特に好ましい。



フェノールアラルキル樹脂のポリグリシジルエーテルは、液状の芳香族ポリアミンを硬化剤とするエポキシ樹脂組成物のみならず、ポリアミンを硬化剤とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物の構成要素として有用である。具体的には、フェノールアラルキル樹脂のポリグリシジルエーテルと、その他のエポキシ樹脂成分、例えばビスフェノール A ジグリシジルエーテルや N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、および固形芳香族ポリアミン、例えばジアミノジフェニルスルホン、および任意成分として熱可塑性樹脂、例えばポリエーテルスルホンからなるプリプレグ用樹脂組成物、あるいはフェノールアラルキル樹脂のポリグリシジルエーテルと、その他のエポキシ樹脂成分、例えばビスフェノール A ジグリシジルエーテル、と液状脂肪族ポリアミン、具体的にはイソホロンジアミンや 4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキサンアミン)などを硬化剤とする RTM、フィラメントワインディング、ハンドレイアップに適した液状樹脂組成物を挙げることができる。

航空機分野で用いられる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、その硬化物が高いガラス転移温度を有するだけでなく、吸水によるガラス転移温度の低下が小さいことが求められる。したがって、本発明のエポキシ樹脂組成物は、180℃で2時間硬化して得られる硬化物を沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度が130℃以上であることが好ましい。

硬化物を沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度を高くするためには、乾燥状態の硬化物のガラス転移温度が高くなるように組成を設計することは一般的には有効であるが、十分な硬化物伸度を付与するために、前述のような好ましい範囲の理論架橋密度とした樹脂組成物では、これは必ずしも容易ではない。

むしろ、吸水によるガラス転移温度の低下を小さくする手法の方が有効である。

吸水によるガラス転移温度の低下を小さくする具体的な手法の一つは、3官能以

上のエポキシ樹脂成分として、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンおよびそのアルキル置換誘導体より選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂を用い、同時に2官能以上3官能未満のエポキシ樹脂成分としてN,N-ジグリシジルアニリンまたはそのアルキル置換誘導体より選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂を用いることである。

このとき、全エポキシ樹脂中のN,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンおよびそのアルキル置換誘導体より選ばれるエポキシ樹脂の比率は30～90重量%、N,N-ジグリシジルアニリンまたはそのアルキル置換誘導体より選ばれるエポキシ樹脂の比率は10～30%であることが好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、比較的低い温度、具体的には80℃～140℃から選ばれる温度でプリキュアできる性質を有することが好ましい。

前述した好ましい芳香族エポキシ樹脂と好ましい芳香族ポリアミンの組合せからなる樹脂であると、例えば130℃で4時間程度のプリキュアが可能である。

しかし、さらに短時間あるいは低温のプリキュア条件を適用しようとする、何らかの硬化促進剤の配合が必要になる。

ポリアミンを硬化剤とするエポキシ樹脂組成物の硬化促進剤には酸型と塩基型があるが、芳香族ポリアミンを硬化剤とする場合は、イミダゾール誘導体や尿素誘導体などの塩基型促進剤は有効ではなく、酸型の硬化促進剤が有効である。

硬化促進剤は、プリキュア時間の短縮あるいは、プリキュア温度の低下の効果を有するだけでは不十分であり、注入温度における十分なポットライフ、具体的には短時間で粘度上昇やゲル化が起こらないことも同時に満たす必要がある。

具体的には、本発明のエポキシ樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合、80℃での1時間放置したときの粘度が初期粘度の4倍以下であることが好ましく、130℃で2時間硬化して得られる硬化物のガラス転移温度が120℃以上であることが好ましい。

このような目的に適した酸型の硬化促進剤としては、強酸アルキルエステル、オニウム塩、ルイス酸アミン錯体、ポリフェノールを挙ることができる。

好ましい強酸アルキルエステルとしては、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸プロピルを挙げることができる。好ましいオニウム塩としては、

p-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、p-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、p-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェートを挙げる事ができる。好ましいルイス酸アミン錯体としては BF_3 ピペリジン錯体
5 体を挙げる事ができる。好ましいポリフェノールとしては、カテコールの置換基誘導体、具体的には 4-*tert*-ブチルカテコールや没食子酸プロピルを挙げる事ができる。

本発明の繊維強化複合材料の製造方法は、上述のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させ、加熱硬化する方法である。

10 本発明の繊維強化複合材料の製造方法は、型内に配置した強化繊維基材に上述の液状のエポキシ樹脂組成物を注入し、硬化して繊維強化複合材料を得る方法、すなわち RTM(Resin Transfer Molding)であることが好ましい。

強化繊維は、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、金属繊維など、あるいはこれらを組合せたものが選択される。航空機、宇宙機部材には炭素繊維が特に好
15 ましく使用される。強化繊維基材は、強化繊維の織物、ブレード、マットなどを用いてもよく、これらを積層、賦形し、結着剤やステッチなどの手段で形態を固定しプリフォームとしたものを用いても良い。

型は、剛体からなるクローズドモールドを用いてもよく、剛体のオープンモールドと可撓性のフィルム（バッグ）を用いる方法も可能である。後者の場合、強化
20 繊維は剛体オープンモールドと可撓性フィルムの間に設置する。

剛体からなる型の材料としては、金属（スチール、アルミニウム、INVAR など）、FRP、木材、石膏など既存の各種のものが用いられる。また、可撓性のフィルムの材料としては、ナイロン、フッ素樹脂、シリコーン樹脂などが用いられる。

25 剛体からなるクローズドモールドを用いる場合は、加圧して型締めし、エポキシ樹脂組成物を加圧して注入することが通常行われる。このとき、注入口とは別に吸引口を設け、真空ポンプなどの手段により吸引することも可能である。吸引を行い、特別な加圧手段を用いず、大気圧のみでエポキシ樹脂を注入することも可能である。

剛体のオープンモールドと可撓性フィルムを用いる場合は、通常、吸引口を設け真空ポンプなどの手段により吸引し、大気圧による注入を用いる VaRTM 法を用いる。WO01/41993A2 に引用される CAPRI 法のごとく、大気圧より低い圧力に注入圧力を調整する方法も可能である。大気圧あるいはそれ以下の圧力による
5 注入で、良好な含浸を実現するためには、US 4 9 0 2 2 1 5 に示されるような、樹脂拡散媒体を用いることが有効である。

また、型内には、強化繊維以外にフォームコア、ハニカムコア、金属部品などを設置し、これらと一体化した複合材料を得ることも可能である。特にフォームコアやハニカムコアの両面に強化繊維を配置して成型して得られるサンドイッチ
10 構造体は、軽量で大きな曲げ剛性を持つので、有用である。

さらに、強化繊維の型内への配置に先立って、剛体型の表面にゲルコートを塗布することも可能である。

エポキシ樹脂組成物は、全成分をバッチで混合した単一の液体を単一の容器から型に注入することも、A 液と B 液を別々の容器に格納し、混合器を経由して型
15 に注入することも、A 液と B 液を別々の容器に格納し、混合器を経由して容器注入しながら、容器から大気圧で型に注入することも可能である。

樹脂の粘度特性は温度に敏感に依存するため、樹脂注入工程では、エポキシ樹脂組成物の容器、型ともにそれぞれ一定の温度に保持されることが好ましい。エポキシ樹脂組成物、あるいは A 液および B 液の容器の温度は、25～90℃である
20 ことが好ましく、注入工程における型の温度、すなわち注入温度は 40～90℃であることが好ましい。

樹脂注入完了後、型内で熱硬化が行われる。型内の熱硬化は、注入時の型の温度のまま一定時間保持して行う方法、注入時の型の温度と最高硬化温度の中間の温度まで昇温し一定時間保持した後再度昇温し、最高硬化温度に達した後一定時間保持して硬化させる方法、最高硬化温度まで昇温し一定時間保持して硬化させる方法のいずれも用いることが可能である。型内での硬化における最高硬化温度の保持時間は 0.5～12 時間が好ましく、1～4 時間であることがより好ましい。
25

脱型後、型内の最高硬化温度より高い温度でアフターキュアすることも可能で

ある。この場合、型内の硬化はプリキュアになる。アフターキュアの時間は、0.5～12時間が好ましく、1～4時間であることがより好ましい。

航空機部材など耐熱性が要求される繊維強化複合材料を製造する場合は、最終的には170～190℃の温度で硬化することがおこなわれる。

- 5 アフターキュアを行わない場合は、型内の最高硬化温度を170～190℃とし、アフターキュアを行う場合は、アフターキュアの温度を170～190℃とする。

170～190℃でアフターキュアする場合、プリキュア温度、すなわちプリキュアにおける最高温度は80℃～140℃であることが好ましい。

- 10 80℃～140℃でプリキュアする方法は、型の材質、副資材、熱源に安価なものを使用できるので、経済的に有利である。

本発明の繊維強化複合材料の製造方法は、液状エポキシ樹脂組成物を用いる繊維強化複合材料の製造方法であれば、RTM法以外にもフィラメントワインディング、プルトルージョン、ハンドレイアップなどであってもよい。

- 15 本発明の繊維強化複合材料は、前述の強化繊維を含み上述の本発明のエポキシ樹脂の硬化物をマトリックスとしたものである。本発明の繊維強化複合材料は、高い比強度、非剛性を得るために強化繊維の体積含有率が50～85%であることが好ましい。

- 20 本発明により得られた繊維強化複合材料の用途は特に限定されないが、航空機の胴体、主翼、尾翼、動翼、フェアリング、カウル、ドアなど、宇宙機のモーターケース、主翼など、人工衛星の構体に適している。さらに特に自動車のシャシー、鉄道車両の構体などにも好適に用いることができる。

実施例

- 25 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例、および比較例中、エポキシ樹脂組成物の粘度、硬化物のガラス転移温度、線膨張係数、曲げ弾性率、引張伸度、および繊維強化複合材料の0°引張強度、0°圧縮強度、Hot Wet（以下、H/Wと省略）0°圧縮強度、およびCAIの測定は次の方法で行った。

(1) エポキシ樹脂組成物の粘度測定

エポキシ樹脂組成物の80℃における初期粘度、および80℃にて1時間保持した後の粘度は、以下のように測定した。装置は東機産業製の円錐—平板型回転粘度計 EHD型を用いた。ここで、ローターは1° 34' × R24を用い、回転数は10rpmとし、サンプル量は1cm³とした。粘度計のカップ温度を80℃に設定し、エポキシ樹脂組成物1cm³をカップに注入し、カップ温度を80℃に保ちつつ、粘度の経時変化を1時間追跡した。

(2) エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度の測定方法

エポキシ樹脂組成物をモールドに注入した後、熱風乾燥機中で30℃から速度1.5℃/分で昇温して、130℃で2時間、もしくは180℃で2時間加熱硬化した後、30℃まで速度2.5℃/分で降温して厚さ2mmの樹脂硬化板を作成した。

作成した樹脂硬化板から幅12.7mm、長さ55mmの試験片を切り出し、SACMA SRM18R-94に従い、DMA法によりガラス転移温度を求めた。貯蔵弾性率G'曲線において、ガラス状態での接線と転移状態での接線との交点温度値をガラス転移温度とした。

ここでは、Rheometric Scientific社製粘弾性測定システム拡張型“ARES”を用い、昇温速度5℃/分、周波数1Hzで測定した。

(3) 硬化物の線膨張係数の測定方法

(2)と同様にしてエポキシ樹脂組成物を180℃で2時間加熱硬化して厚さ6mmの樹脂硬化板を作成した。作成した樹脂硬化板から幅6mm、長さ10mmの試験片を切り出し、TA Instruments社製2940型熱機械分析装置TMAを用いて30℃から180℃まで昇温速度3℃/分で測定した後、30℃から160℃における線膨張係数を求めた。

(4) 硬化物の曲げ弾性率の測定方法

(2)と同様にしてエポキシ樹脂組成物を180℃で2時間加熱硬化して厚さ

2 mmの樹脂硬化板を作成した。作成した樹脂硬化板から幅10 mm、長さ60 mmの試験片を切り出し、試験速度2.5 mm、支点間距離32 mmで3点曲げ試験を行い、JIS K7203に従い、曲げ弾性率を測定した。

5 (5) 硬化物の引張伸度の測定方法

(4)と同様にして厚さ2 mm、幅10 mm、長さ60 mmの試験片を切り出し、JIS K7113 (ISO 527-2 に対応)に準拠し、小型1 (1/2) 号形試験片を作成し、引張伸度を測定した。

10 (6) 繊維強化複合材料の0° 引張強度測定方法

400 mm×400 mm×1.2 mmの板状キャビティを有する金型に、395 mm×395 mmに切り出した炭素繊維一方向織物（平織、縦糸：炭素繊維 T800S-24K-10C 東レ（株）製、炭素繊維目付295 g/m²、縦糸密度7.2本/25 mm、横糸：ガラス繊維 ECE225 1/0 1Z 日東紡（株）製、横糸密度7.5本/25 mm）を、炭素繊維方向を0°として、0°方向に揃えて4枚積層したものをセットし、型締めを行った。続いて、金型を80℃に加温した後、別途予め80℃に加温したエポキシ樹脂組成物を、樹脂注入装置を用い、注入圧0.2 MPaで型内に注入した。注入後、金型を速度1.5℃/minで130℃まで昇温して、130℃で2時間硬化した後、30℃まで降温して、脱型した。脱型後、後硬化として30℃から180℃まで速度1.5℃/minで昇温して、180℃で2時間硬化した後、30℃まで降温して後硬化を行い、繊維強化複合材料を得た。

得られた繊維強化複合材料を0°方向と長さ方向が同じになるように長さ229 mm×幅12.7 mmにカットして0°引張強度用試験片とし、繊維強化複合材料の0°引張強度をASTM-D3039に準拠し、材料万能試験機（インストロン・ジャパン（株）製 4208型インストロン）を用いて測定した。測定時のクロスヘッドスピードは1.27 mm/min、測定温度は23℃とした。

(7) 繊維強化複合材料の0° 圧縮強度測定方法

(6)と同様にして得た繊維強化複合材料を 0° 方向と長さ方向が同じになるように長さ 79.4 mm ×幅 12.7 mm にカットして 0° 圧縮強度用試験片とし、繊維強化複合材料の 0° 圧縮強度をASTM D695に準拠し、材料万能試験機(インストロン・ジャパン(株)製 4208型インストロン)を用いて測定した。測定時のクロスヘッドスピードは 1.27 mm/min 、測定温度を 23°C とした。

(8) 繊維強化複合材料のH/W 0° 圧縮強度測定方法

(8)と同様にして得た 0° 圧縮強度用試験片を 72°C 温水中に14日間浸漬した後、 82°C で 0° 圧縮強度を測定した。

(9) 繊維強化複合材料のCAI測定方法

$400\text{ mm} \times 400\text{ mm} \times 4.8\text{ mm}$ の板状キャビティを有する金型に、 $395\text{ mm} \times 395\text{ mm}$ に切り出した炭素繊維一方向織物(平織、縦糸:炭素繊維T800S-24K-10C 東レ(株)製、炭素繊維目付 295 g/m^2 、縦糸密度 $7.2\text{ 本}/25\text{ mm}$ 、横糸:ガラス繊維ECE225 1/0 1Z 日東紡(株)製、横糸密度 $7.5\text{ 本}/25\text{ mm}$)を、炭素繊維方向を 0° として、
($45^{\circ}/0^{\circ}/-45^{\circ}/90^{\circ}$)を3回繰り返して12枚積層した上に、
($90^{\circ}/-45^{\circ}/0^{\circ}/45^{\circ}$)を3回繰り返して12枚積層したものをセットして、型締めを行った。続いて、金型を 70°C に加熱した後、予め別途 70°C に加熱したエポキシ樹脂組成物を、樹脂注入装置を用い、注入圧 0.2 MPa で型内に注入し、強化繊維基材に含浸させた。含浸後、金型を速度 1.5°C/min で 130°C まで昇温し、 130°C で2時間保持した後、 30°C にまで降温して、脱型した。脱型後、後硬化として 30°C から 180°C まで速度 1.5°C/min で昇温して、 180°C で2時間硬化した後、 30°C まで降温して後硬化を行い、繊維強化複合材料を得た。

上記の方法で得た繊維強化複合材料から、幅 101.6 mm 、長さ 152.4 mm の試験片を、 0° 方向と長さ方向が同じになるように作成し、ボーイング社試験法BMS7260に準拠し、CAIを測定した。装置はインストロン社製の

1128型テンシロンを用いた。ここで、落錘衝撃のエネルギーは6.7 J/m²、クロスヘッドスピードは1.27 mm/min、測定温度を23℃とした。

[樹脂原料]

- 5 実施例1～7および比較例1～3には、下記のエポキシ樹脂、ポリアミン、および硬化促進剤を用いた。実施例1～7、および比較例1～3で用いたエポキシ樹脂組成物の組成、各物性の測定結果は表1に纏めて示した。

構成要素(1)：室温で液体であるエポキシ樹脂

- 10 ・ “エピコート” 630 (N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、ジャパンエポキシレジン(株)製、エポキシ当量97.5)。
- ・ “アラルダイト” MY-721 (N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、Vantico(株)製、エポキシ当量113)。
- 15 ・ “セロキサイド” 2021P (3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、ダイセル化学工業(株)製、エポキシ当量136.5)。
- ・ “ヘロキシ” 68 (ネオペンチレングリコールジグリシジルエーテル、ジャパンエポキシレジン(株)製、エポキシ当量135)。
- ・ “エピコート807” (ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ジャパンエ
- 20 ポキシレジン(株)製、エポキシ当量170)。
- ・ “デナコール” EX721 (フタル酸ジグリシジル、ナガセ化成工業(株)製、エポキシ当量154)。

その他エポキシ樹脂

- 25 ・ “AER” 4152 (ビスフェノールAジグリシジルエーテル2分子とトリレンジイソシアネート1分子の反応で得られるオキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂、旭化成エポキシ(株)製、エポキシ当量340)。

構成要素(2)：室温で液体である芳香族ポリアミン

- ・ “エピキュア” W (ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン(株)製、活性水素当量45)。

構成要素（３）：ジアミノジフェニルスルホン

- ・ ３，３’－ＤＡＳ（３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン（株）製、活性水素当量６２）。
- ・ “スミキュア” Ｓ（４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、住友化学工業（株）製、活性水素当量６２）。

硬化促進剤

- ・ ＰＴＳＰ（ｐ－トルエンスルホン酸プロピル、和光純薬工業（株）製）。
- ・ ＴＢＣ（４-tert-ブチルカテコール、宇部興産（株）製）。
- ・ BF_3 ・ピペリジン錯体（ステラケミファ（株）製）。
- ・ “キュアゾール” ２Ｅ４ＭＺ（２－エチル－４－メチルイミダゾール、四国化成工業（株）製）。

実施例 1

構成要素（１）として“エピコート” ６３０ １００部を（Ａ１）液とした。

構成要素（２）として“エピキュア” Ｗ ７０部と構成要素（３）として３，３’－ＤＡＳ ３０部を１００℃で１時間攪拌し、３，３’－ＤＡＳを均一溶解させた混合物を（Ｂ１）液とした。得られた（Ｂ１）液は５℃にて３０日間保存しても析出は見られなかった。

（Ａ１）液 １００部と（Ｂ１）液 ５０．３部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、８０℃での初期粘度、および１時間放置後の粘度を測定した結果、それぞれ２８ｃＰ、および３９ｃＰであり、十分に低粘度であった。

つぎに前述の方法により樹脂硬化板を作成し、物性を測定した結果、１３０℃で２時間硬化後、および１８０℃で２時間硬化後のガラス転移温度はそれぞれ１０９℃、および２２５℃、線膨張係数は $6.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であった。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、０°引張強度を測定した結果、２６５０ＭＰａであり、十分な強度を有していた。

実施例 2

（Ａ１）液は実施例 2 と全く同一のものをを用いた。構成要素（２）として“エ

ピキュア” W 70部と構成要素(3)として3,3'-DAS 15部、および“スミキュア” S 15部を100℃で1時間攪拌し、3,3'-DASおよび“スミキュア” Sを均一溶解させて混合物を(B1)液とした。得られた(B1)液は5℃にて30日間保存しても析出は見られなかった。

- 5 (A1)液 100部と(B1)液 50.3部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃での初期粘度、および1時間放置後の粘度を測定した結果、それぞれ28 cP、および39 cPであり、十分に低粘度であった。

つぎに前述の方法により樹脂硬化板を作成し、物性を測定した結果、130℃で2時間硬化後、および180℃で2時間硬化後のガラス転移温度はそれぞれ109℃、および225℃、線膨張係数は $6.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であった。

実施例 3

(A1)液は実施例1と全く同一のものをを用いた。また、実施例2で用いた(B1)液にさらに硬化促進剤としてPTSP 2部を加えたものを(B1)液とした。

(A1)液 100部と(B1)液 51.3部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃での初期粘度、および80℃で1時間放置後の粘度を測定した結果、それぞれ24 cP、および79 cPであり、十分に低粘度であった。

つぎに前述の方法により樹脂硬化板を作成し、物性を測定した結果、130℃で2時間硬化後、および180℃で2時間硬化後のガラス転移温度はそれぞれ128℃、および227℃であった。130℃で2時間硬化後のガラス転移温度は実施例2の場合(109℃)よりも高く、硬化促進剤を添加することにより、低温硬化性に優れるものであった。また、線膨張係数は $6.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であった。

実施例 4

硬化促進剤として実施例3で用いたPTSPの代わりにTBC 2部を加えた以外は実施例3と同様にして(A1)液および(B1)液を得た。

(A1)液 100部と(B1)液 51.3部を混合してエポキシ樹脂組成

物とし、80℃での初期粘度、および80℃で1時間放置後の粘度を測定した結果、それぞれ32cP、および115cPであり、十分に低粘度であった。

つぎに前述の方法により樹脂硬化板を作成し、物性を測定した結果、130℃で2時間硬化後、および180℃で2時間硬化後のガラス転移温度はそれぞれ121℃、および227℃であった。130℃で2時間硬化後のガラス転移温度は実施例2の場合(109℃)よりも高く、硬化促進剤を添加することにより、低温硬化性に優れるものであった。また、線膨張係数は $6.7 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であった。

10 実施例 5

(A1)液は実施例1と全く同一のものをを用いた。また、構成要素(2)として“エピキュア”W 60部と構成要素(3)として3,3'-DAS 40部を100℃で1時間攪拌し、3,3'-DASを均一溶解させた混合物を(B1)液とした。得られた(B1)液は5℃にて30日間保存しても析出は見られなかった。

(A1)液 100部と(B1)液 51.8部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃での初期粘度を測定した結果、38cPであり、十分に低粘度であった。

つぎに前述の方法により樹脂硬化板を作成し、物性を測定した結果、130℃で2時間硬化後、および180℃で2時間硬化後のガラス転移温度はそれぞれ108℃、および234℃、線膨張係数は $6.7 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であった。

実施例 6

構成要素(1)として“セロキサイド”2021P 40部、“ヘロキシ”6810部、およびその他のエポキシ樹脂として“AER”4152 30部を120℃で1時間攪拌した後、70℃まで降温して、次いで構成要素(1)として“アラルダイト”MY-721 20部を加えた後、更に70℃で30分間攪拌混合して(A1)液とした。また、構成要素(2)として“エピキュア”W 77部、構成要素(3)として3,3'-DAS 23部を100℃で1時間攪拌

し均一溶解させた後、60℃まで降温して、次いで硬化促進剤としてBF₃・ピペリジン錯体 17部を加えた。さらに60℃で30分間攪拌し、3,3'-DASを均一溶解させた混合物を(B1)液とした。得られた(B1)液は5℃にて30日間保存しても析出は見られなかった。

5 (A1)液 100部と(B1)液 32.7部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃での初期粘度を測定した結果、71cPであり、十分に低粘度であった。

つぎに前述の方法により樹脂硬化板を作成し、物性を測定した結果、130℃で2時間硬化後、および180℃で2時間硬化後のガラス転移温度はそれぞれ1
10 25℃、および172℃、線膨張係数は $6.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であった。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引張強度を測定した結果、2840MPaであり、十分な強度を有していた。

実施例 7

15 構成要素(1)として“エピコート”807 20部、“アラルダイト”MY-721 50部、および“デナコール”EX721 30部を60℃で1時間攪拌して(A1)液とした。

構成要素(2)として“エピキュア”W 55.6部、構成要素(3)として3,3'-DAS 22.2部、および“スミキュア”S 22.2部、および
20 硬化促進剤として“キュアゾール”2E4MZ 3部を100℃で1時間攪拌し均一溶解させた混合物を(B1)液とした。得られた(B1)液は5℃にて30日間保存しても析出は見られなかった。

(A1)液 100部と(B1)液 B33.4部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃での粘度を測定した結果、39cPであり、十分に低粘度であ
25 った。

つぎに前述の方法により樹脂硬化板を作成し、物性を測定した結果、130℃で2時間硬化後、および180℃で2時間硬化後のガラス転移温度はそれぞれ121℃、および176℃、線膨張係数は $6.3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であった。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引

張強度を測定した結果、2860MPaであり、十分な強度を有していた。

比較例 1

構成要素(1)として“エピコート”630 100部を(A1)液、構成要素(2)として“エピキュア”W 100部を(B1)液とした。

(A1)液 100部と(B1)液 46部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃での粘度を測定した結果、15cPであり、十分に低粘度であった。

つぎに前述した方法により樹脂硬化板を作成し、物性を測定した結果、180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は233℃、線膨張係数は $7.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であり、本発明の構成要素(3)の配合量が本発明よりも少なすぎる本比較例は、実施例1に比較して線膨張係数が大きかった。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引張強度を測定した結果、2380MPaであり、実施例1と比較して低い値であった。

比較例 2

実施例1と同様にして、(A1)液を得た。構成要素(2)として“エピキュア”W 77部、構成要素(3)として“スミキュア”S 23部を100℃で1時間攪拌し均一溶解させた後、70℃まで降温して、次いでBF₃・ピペリジン錯体 17部を加えた後、更に70℃で30分間攪拌し均一溶解させた混合物を(B1)液とした。得られた(B1)液は本発明の構成要素(2)の配合量が本発明よりも少ないため、5℃にて30日間保存した場合、結晶の析出が見られた。

(A1)液 100部と(B1)液 32.7部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃での初期粘度を測定した結果、830cPであり、実施例と比較して高い粘度であった。

つぎに前記した方法に従い樹脂硬化板を作成し、物性測定したところ、130℃で2時間硬化後、および180℃で2時間硬化後のガラス転移温度はそれぞれ123℃、および172℃、線膨張係数は $6.2 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であった。

さらにこのエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料の作成を試みたが、
80℃での粘度が高いため得られた繊維強化複合材料に未含浸部が見られた。

比較例 3

- 5 実施例 1 と同様にして、(A1) 液を得た。また、構成要素 (2) として “エ
ピキュア” W 91 部、構成要素 (3) として 3, 3' - DAS 4.5 部、お
よび “スミキュア” S 4.5 部、硬化促進剤として “キュアゾール” 2E4M
Z 3 部を 100℃で 1 時間攪拌し、3, 3' - DAS と “スミキュア” S を均
10 一溶解させた混合物を (B1) 液とした。得られた (B1) 液は 5℃にて 30 日
間保存しても析出は見られなかった。

- (A1) 液 100 部と (B1) 液 30 部を混合してエポキシ樹脂組成物と
し、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、物性測定したところ、130℃で 2
時間硬化後、および 180℃で 2 時間硬化後のガラス転移温度はそれぞれ 12
5℃、および 180℃、線膨張係数は $7.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であり、本発明の構
15 成要素 (2) の配合量が本発明よりも多すぎる本比較例は、実施例 7 に比較して
線膨張係数が大きかった。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0° 引
張強度を測定した結果、2520MPa であり、実施例 1 と比較して低い値であ
った。

表 1

| | | | | 実施例 | | | | | | | 比較例 | | |
|-----------|------------------------|--|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 |
| エポキシ樹脂組成物 | エポキシ樹脂 | 構成要素(1) | "エピコート"630 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | 100 | 100 | 100 |
| | | | "アラタイト" MY-721 | | | | | | 20 | 50 | | | |
| | | | "セロサイト" 2021P | | | | | | 40 | | | | |
| | | | "ヘロキシ"68 | | | | | | 10 | | | | |
| | | | "エピコート"807 | | | | | | | 20 | | | |
| | | | "デナコール" EX721 | | | | | | | 30 | | | |
| | | その他 | AER4152 | | | | | | 30 | | | | |
| | 硬化剤 | 構成要素(2) | "エピキュア"W | 70 | 70 | 70 | 70 | 60 | 60 | 55.6 | 100 | 15 | 91.0 |
| | | 構成要素(3) | 3,3'-DAS | 30 | 15 | 30 | 15 | 40 | 40 | 22.2 | | | 4.5 |
| | | | "スミキュア"S | | 15 | | 15 | | | 22.2 | | 85 | 4.5 |
| | | 硬化促進剤 | PTSP | | | 2.0 | | | | | | | |
| | | | TBC | | | | 2.0 | | | | | | |
| | | | "キュアゾール" 2E4MZ | | | | | | | 3 | | | 3 |
| | | | BF ₃ ・ヒェーリソン 錯体 | | | | | | 4.7 | | | 17 | |
| | 配合比 | エポキシ樹脂 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | | 硬化剤 | | 50.3 | 50.3 | 51.3 | 51.3 | 51.8 | 36.7 | 38.7 | 46.2 | 64.9 | 47.3 |
| | 条件(I) | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 70 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 条件(Ⅱ) | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 条件(Ⅲ) | | | 30 | 30 | 30 | 30 | 40 | 40 | 44.4 | 0 | 85 | 9 |
| | 条件(Ⅳ) | | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 5℃における硬化剤の結晶析出 | | | なし | なし | なし | なし | なし | なし | なし | なし | あり | なし |
| | 構成要素(3)の構成要素(2)に対する重量比 | | | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.42 | 0.67 | 0.67 | 0.80 | 0.00 | 5.67 | 0.10 |
| 硬化物 | | 線膨張係数(×10 ⁵)(K ⁻¹) | | 6.7 | 6.7 | 6.7 | 6.7 | 6.7 | 6.5 | 6.3 | 7.5 | 6.2 | 7.3 |
| | | ガラス転移 温度(℃) | 130℃×2 時間 | 109 | 109 | 128 | 121 | 108 | 125 | 121 | 113 | 123 | 125 |
| | | | 180℃×2 時間 | 225 | 225 | 227 | 227 | 234 | 172 | 176 | 233 | 172 | 180 |
| | | 80℃での粘度 (mPa・s) | 初期 | 28 | 28 | 24 | 32 | 38 | 71 | 39 | 15 | 830 | 21 |
| | | | 1 時間後 | 39 | 39 | 79 | 115 | - | - | - | - | - | - |
| | | | 1 時間後/初期 | 1.4 | 1.4 | 3.3 | 3.6 | - | - | - | - | - | - |
| 繊維強化複合材料 | | 強化繊維の体積繊維含有率(%) | | 55 | | | | | 55 | 55 | 55 | | 55 |
| | | 0°引張強度(MPa) | | 2650 | - | - | - | - | 2840 | 2860 | 2380 | - | 2520 |

[樹脂原料]

実施例 8 ～ 1 2 および比較例 4 ～ 5 には、下記のエポキシ樹脂、ポリアミン、
5 および硬化促進剤を用いた。実施例 8 ～ 1 2、 および比較例 4 ～ 5 で用いたエポ

キシ樹脂組成物の組成、各物性の測定結果は表 2 に纏めて示した。

構成要素 (4) : 3 官能以上のエポキシ樹脂

- 5 ・ “エピコート” 630 (N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、ジャパンエポキシレジン (株) 製、エポキシ当量 97.5)。
- ・ “アラルダイト” MY-721 (N,N,N',N'-テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、Vantico 製、エポキシ当量 113)。

構成要素 (5) : 2 官能芳香族エポキシ樹脂

- 10 ・ “エピコート” 825 (ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ジャパンエポキシレジン (株) 製、エポキシ当量 175)。
- ・ “エピクロン” HP-7200L (フェノールとジシクロペンタジエンの縮合物のポリグリシジルエーテル、大日本インキ化学工業 (株) 製、エポキシ当量 246)。
- 15 ・ “エピクロン” HP-4032 (1,6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、大日本インキ化学工業 (株) 製、エポキシ当量 180)。

その他のエポキシ樹脂

- ・ AK-601 (ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジル、日本化薬 (株) 製、エポキシ当量 154)。

構成要素 (6) : 芳香族ポリアミン

- 20 ・ “エピキュア” W (ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン (株) 製、活性水素当量 45)。
- ・ 3, 3'-DAS (3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン (株) 製、活性水素当量 62)。
- 25 ・ “スミキュア” S (4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、住友化学工業 (株) 製、活性水素当量 62)。

硬化促進剤

- ・ PTSP (p-トルエンスルホン酸 n-プロピルエステル、和光純薬工業 (株) 製)。
- ・ TBC (t-ブチルカテコール、宇部興産 (株) 製)。

実施例 8

構成要素 (4) として “アラルダイト” MY-721 を 30 部、構成要素 (5) として “エピコート” 825 を 50 部、その他のエポキシ樹脂として AK-601 を 20 部加え、70℃で1時間攪拌して (A2) 液とした。

構成要素 (6) として “エピキュア” W55.6 部、3,3'-DAS 22.2 部、および “スミキュア” S22.2 部を 100℃で1時間攪拌した後、70℃まで降温して、次いで硬化促進剤として PTSP 2 部を加えた後、更に 70℃で30分間攪拌し、3,3'-DAS および “スミキュア” S を均一溶解させた混合物を (B2) 液とした。

(A2) 液 100 部と (B2) 液 36.3 部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃における初期粘度、および 80℃で1時間保持後の粘度を測定した結果、それぞれ 271 cP、および 894 cP であった。

また、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は 180℃、曲げ弾性率は 3.3 GPa、引張伸度は 4.3% であり、十分な耐熱性と機械特性を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0° 引張強度を測定した結果、2730 MPa であり、十分に高い強度であった。

20 実施例 9

構成要素 (4) として “エピコート” 630 を 30 部、構成要素 (5) として “エピクロン” HP-7200L 50 部、その他のエポキシ樹脂として AK-601 を 20 部加え、70℃で1時間攪拌して (A2) 液とした。

構成要素 (6) として、実施例 8 で用いた (B2) 液を用いた。

(A2) 液 100 部と (B2) 液 34.2 部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃における初期粘度、および 80℃1時間保持後の粘度を測定した結果、それぞれ 95 cP、および 238 cP であった。

また、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、180℃で2時間後のガラス転移温度は 178℃、曲げ弾性率は 3.3 GPa、

引張伸度は5.1%であり、十分な耐熱性と機械特性を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引張強度を測定した結果、2670MPaであり、十分に高い強度であった。

5 実施例 10

構成要素(5)として“エピコート”825を20部、および“エピクロン”HP-4032を30部、その他のエポキシ樹脂としてAK-601を20部加え120℃で1時間攪拌した後、70℃に降温して、70℃で構成要素(4)として“エピコート”630を30部加えてさらに1時間攪拌して(A2)液とした。

構成要素(6)として、実施例8で用いた(B2)液を用いた。

(A2)液100部と(B2)液38.2部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃における初期粘度、および80℃1時間保持後の粘度を測定した結果、それぞれ38cP、および95cPであった。

また、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は181℃、曲げ弾性率は3.3GPa、引張伸度は4.8%であり、十分な耐熱性と機械特性を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引張強度を測定した結果、2670MPaであり、十分に高い強度であった。

実施例 11

構成要素(5)として“エピコート”825を20部、および“エピクロン”HP-7200L30部、その他のエポキシ樹脂としてAK-601を20部加え、120℃で1時間攪拌した後、70℃に降温して、さらに構成要素(4)として“エピコート”630を30部加えて、1時間攪拌して(A2)液とした。

構成要素(6)として“エピキュア”W55.6部、3,3'-DAS22.2部、および“スミキュア”S22.3部を100℃で1時間攪拌した後、70℃まで降温して、次いで硬化促進剤としてTBC2部を加えた後、更に70℃で30分間攪拌し均一溶解させた混合物を(B2)液とした。

(A 2) 液 1 0 0 部と (B 2) 液 3 5 . 5 部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、8 0 °Cにおける初期粘度、および 8 0 °C 1 時間保持後の粘度を測定した結果、それぞれ 7 0 c P、および 1 8 9 c Pであった。

また、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、
5 1 8 0 °Cで 2 時間硬化後のガラス転移温度は 1 8 2 °C、曲げ弾性率は 3 . 3 G P a、引張伸度は 4 . 8 %であり、十分な耐熱性と機械特性を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0° 引張強度を測定した結果、2 7 6 0 M P aであり、十分に高い強度であった。

10 実施例 1 2

構成要素 (5) として“エピコート” 8 2 5 を 2 0 部、および“エピクロン” H P - 7 2 0 0 L を 3 0 部、その他のエポキシ樹脂として A K - 6 0 1 を 2 0 部加え、1 2 0 °Cで 1 時間攪拌した後、7 0 °Cに降温して、さらに構成要素 (4) として“アラルダイト” M Y - 7 2 1 3 0 部を加えて、1 時間攪拌して (A 2) 液とした。
15

実施例 8 で用いたものと全く同様の硬化剤を (B 2) 液とした。

(A 2) 液 1 0 0 部と (B 2) 液 3 3 . 8 部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、8 0 °Cにおける初期粘度、および 8 0 °Cで 1 時間保持後の粘度を測定した結果、それぞれ 1 3 7 c P、および 3 4 5 c Pであった。

20 また、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、1 8 0 °Cで 2 時間硬化後のガラス転移温度は 1 7 9 °C、曲げ弾性率は 3 . 3 G P a、引張伸度は 5 . 2 %であり、十分な耐熱性と機械特性を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0° 引張強度を測定した結果、2 7 4 0 M P aであり、十分に高い強度であった。

25

比較例 4

構成要素 (4) として“エピコート” 6 3 0 を 8 0 部、構成要素 (5) として“エピコート” 8 2 5 を 2 0 部加えて、7 0 °Cで 1 時間攪拌して (A 2) 液とした。実施例 8 で用いたものと全く同様の硬化剤を (B 2) 液とした。

(A 2) 液 1 0 0 部と (B 2) 液 4 9 . 3 部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、8 0 °Cにおける初期粘度、および 8 0 °Cで 1 時間保持後の粘度を測定した結果、それぞれ 5 4 c P、および 1 8 9 c Pであった。

また、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、
5 1 8 0 °Cで 2 時間硬化後のガラス転移温度は 1 9 5 °C、曲げ弾性率は 3 . 5 G P a、引張伸度は 3 . 2 %であり、本比較例のエポキシ樹脂組成物は高い耐熱性を有するものの、理論架橋点間分子量が本発明の範囲よりも小さいため、引張伸度に劣るものであった。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0° 引
10 張強度を測定した結果、2 3 7 0 M P aであり、繊維強化複合材料として低い強度であった。

比較例 5

構成要素 (4) として“エピコート” 6 3 0 を 1 0 部、構成要素 (5) として
15 “エピコート” 8 2 5 を 7 0 部、およびその他のエポキシ樹脂として A K - 6 0 1 を 2 0 部加え、7 0 °Cで 1 時間攪拌して (A 2) 液とした。

また、実施例 8 で用いたものと全く同一の硬化剤を (B 2) 液とした。

(A 2) 液 1 0 0 部と (B 2) 液 3 3 . 8 部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、8 0 °Cにおける初期粘度、および 8 0 °Cで 1 時間保持後の粘度を測定した結果、
20 それぞれ 8 5 c P、および 3 1 0 c Pであった。

また、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、
1 8 0 °Cで 2 時間硬化後のガラス転移温度は 1 6 5 °C、曲げ弾性率は 3 . 1 G P a、引張伸度は 5 . 9 %であり、本比較例のエポキシ樹脂組成物は高い引張伸度を有するものの、理論架橋点間分子量が本発明の範囲よりも大きいため、耐熱性
25 に劣るものであった。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0° 引張強度を測定した結果、2 8 3 0 M P aであり、高い強度であった。

表 2

| | | | | 実施例 | | | | | 比較例 | | |
|--------------|------------------|------------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 4 | 5 | |
| エポキシ樹脂組成物 | エポキシ樹脂 | 構成要素(4) | “アラルタイト” MY-721 | 30 | | | | 30 | | | |
| | | | “エピコート”630 | | 30 | 30 | 30 | | 80 | 10 | |
| | | 構成要素(5) | “エピコート”825 | 50 | | 20 | 20 | 20 | 20 | 70 | |
| | | | “エピクロン” HP-7200L | | 50 | | 30 | 30 | | | |
| | | | “エピクロン” HP-4032 | | | 30 | | | | | |
| | | その他 | AK-601 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | | 20 | |
| | 硬化剤 | 構成要素(6) | “エピキュア”W | 55.6 | 55.6 | 55.6 | 55.6 | 55.6 | 55.6 | 55.6 | |
| | | | 3,3'-DAS | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 |
| | | | “スミキュア”S | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 |
| | | 硬化促進剤 | PTSP | 1.4 | 1.4 | 1.4 | | 1.4 | 1.4 | 1.4 | |
| | | | TBC | | | | 1.0 | | | | |
| | 配合比 | エポキシ樹脂 | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | | 硬化剤 | | | 36.3 | 34.2 | 38.2 | 35.5 | 33.8 | 49.3 | 33.8 |
| | 80℃での 粘度 | 初期 (mPa・s) | | | 271 | 95 | 38 | 70 | 137 | 54 | 185 |
| | | 1 時間後 (mPa・s) | | | 894 | 313 | 125 | 231 | 452 | 189 | 629 |
| | | 1 時間後/初期 | | | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.5 | 3.4 |
| 硬化物 | 理論架橋点間分子量(g/mol) | | | 285 | 314 | 296 | 306 | 295 | 200 | 378 | |
| | 曲げ弾性率 (GPa) | | | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.4 | 3.1 | |
| | ガラス転移温度(℃) | 130℃×2 時間 | | 131 | 125 | 123 | 128 | 128 | 145 | 109 | |
| | | 180℃×2 時間 | | 180 | 178 | 181 | 182 | 179 | 195 | 165 | |
| | 引張伸度 (%) | | | 4.3 | 5.0 | 4.8 | 4.8 | 5.2 | 3.2 | 5.9 | |
| 繊維強化 複合材料 | 強化繊維の体積繊維含有率(%) | | | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | |
| | 0°引張強度 (MPa) | | | 2730 | 2670 | 2670 | 2760 | 2740 | 2370 | 2830 | |

[樹脂原料]

5 実施例 1 3 ～ 1 4 および比較例 6 ～ 7 には、下記のエポキシ樹脂、ポリアミン、および硬化促進剤を用いた。実施例 1 3 ～ 1 4、および比較例 6 ～ 7 で用いたエポキシ樹脂組成物の組成、各物性の測定結果は表 3 に纏めて示した。

構成要素（7）：フェノールアラルキル樹脂のポリグリシジルエーテル

10 ・NC-3000（フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、日本化薬（株）製、エポキシ当量 275）。

その他のエポキシ樹脂

 ・“エピコート” 825（室温で液状のビスフェノール A ジグリシジルエーテ

ル、ジャパンエポキシレジン（株）製、エポキシ当量 175）。

・ AK-601（ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジル、日本化薬（株）製、エポキシ当量 154）。

5 ・ “エピコート” 834（室温で固形のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン（株）製、エポキシ当量 250）。

構成要素（8）：ポリアミン

・ “エピキュア” W（ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン（株）製、活性水素当量 45）。

10 ・ 3, 3'-DAS（3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン（株）製、活性水素当量 62）。

・ “スミキュア” S（4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、住友化学工業（株）製、活性水素当量 62）。

硬化促進剤

・ TBC（4-tert-ブチルカテコール、宇部興産（株）製）。

15

実施例 13

構成要素（7）として NC-3000 を 30 部、その他のエポキシ樹脂として “エピコート” 825 を 20 部、AK-601 を 20 部加え 120℃ で 1 時間攪拌し、70℃ まで降温して、さらにその他のエポキシ樹脂として “エピコート” 630 を 30 部加えて 70℃ で 1 時間攪拌したものをエポキシ樹脂とした。

20

構成要素（8）として “エピキュア” W 55.6 部、3, 3'-DAS 22.2 部、および “スミキュア” S 22.2 部を 100℃ で 1 時間攪拌した後、70℃ まで降温して、次いで硬化促進剤として TBC 2 部を加えた後、更に 70℃ で 30 分間攪拌し、3, 3'-DAS および “スミキュア” S を均一溶解させた混合物を硬化剤とした。

25

エポキシ樹脂 100 部と硬化剤 33.8 部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃ における初期粘度を測定した結果、88 cP であり、十分に低粘度であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、

180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は178℃、曲げ弾性率は3.2 GPa、引張伸度は6.2%であり、十分な耐熱性と機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は309 g/molであった。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引張強度、0°圧縮強度、およびCAIを測定した結果、それぞれ2870 MPa、1390 MPa、および234 MPaであり、十分に高い機械特性を有していた。

実施例 14

構成要素(7)として NC-3000を25部、その他のエポキシ樹脂として“エピコート”825を10部、AK-601を30部加え120℃で1時間攪拌し、70℃まで降温して、さらにその他のエポキシ樹脂として“エピコート”630を35部加えて70℃で1時間攪拌したものをエポキシ樹脂とした。また、硬化剤は実施例13で用いたものと全く同一のものを使用した。

エポキシ樹脂100部と硬化剤33.8部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃における初期粘度を測定した結果、68 cPであり、十分に低粘度であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は180℃、曲げ弾性率は3.4 GPa、引張伸度は5.4%であり、十分な耐熱性と機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は289 g/molであった。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引張強度、0°圧縮強度、およびCAIを測定した結果、それぞれ2860 MPa、1420 MPa、および241 MPaであり、十分に高い機械特性を有していた。

比較例 6

“エピコート”630を50部、“エピコート”825を30部、AK-601を20部加え、70℃で1時間攪拌したものをエポキシ樹脂とした。また、硬化剤は実施例13で使用したものと全く同一のものを使用した。

エポキシ樹脂100部と硬化剤41.7部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、

80℃における初期粘度を測定した結果、30cPであり、十分に低粘度であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は192℃、曲げ弾性率は3.4GPa、引張伸度は3.5%であり、引張伸度に劣るものであった。また、硬化物の理論架橋点間分子量は245g/molであった。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引張強度、0°圧縮強度、およびCAIを測定した結果、それぞれ2500MPa、1380MPa、および200MPaであり、0°圧縮強度は優れるものの、0°引張強度、およびCAIに劣るものであった。

比較例 7

実施例13で用いたNC-3000の代わりにNC-3000とエポキシ当量がほぼ同じである“エピコート”834を用いた以外は実施例13と同じエポキシ樹脂を用いた。また、硬化剤は実施例13で使用したものと全く同一ものを使用した。

エポキシ樹脂100部と硬化剤34.4部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃における初期粘度を測定した結果、60cPであり、十分に低粘度であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は169℃、曲げ弾性率は3.3GPa、引張伸度は5.6%であり、ガラス転移温度が低いものであった。また、硬化物の理論架橋点間分子量は307g/molであった。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引張強度、0°圧縮強度、およびCAIを測定した結果、それぞれ2840MPa、1410MPa、および236MPaであり、十分な機械特性を有していた。

表 3

| | | | | 実施例 | | 比較例 | |
|-------------------|-------------------|-----------|------------|------|------|------|------|
| | | | | 13 | 14 | 6 | 7 |
| エポキシ樹脂組成物 | エポキシ樹脂 | 構成要素(7) | NC-3000 | 30 | 25 | | |
| | | その他 | “エポコート”630 | 30 | 35 | 50 | 30 |
| | | | “エポコート”825 | 20 | 10 | 30 | 20 |
| | | | AK-601 | 20 | 30 | 20 | 20 |
| | | | “エポコート”834 | | | | 30 |
| | 硬化剤 | 構成要素(8) | “エポキュア”W | 55.6 | 55.6 | 55.6 | 55.6 |
| | | | 3,3'-DAS | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 |
| | | | スミキュア”S | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 |
| | | 硬化促進剤 | TBC | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 配合比 | エポキシ樹脂 | | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 硬化剤 | | 34.9 | 37.0 | 41.7 | 34.4 | | |
| 80℃での初期粘度 (mPa・s) | | | | 88 | 68 | 30 | 60 |
| 硬化物 | 理論架橋点間分子量 (g/mol) | | | 309 | 289 | 245 | 307 |
| | 曲げ弾性率 (GPa) | | | 3.2 | 3.4 | 3.4 | 3.3 |
| | ガラス転移温度 (℃) | 180℃×2 時間 | | 178 | 180 | 192 | 169 |
| | 引張伸度 (%) | | | 6.2 | 5.4 | 3.5 | 5.6 |
| 繊維強化複合材料 | 強化繊維の体積繊維含有率 (%) | | | 56 | 55 | 55 | 56 |
| | 0°引張強度 (MPa) | | | 2870 | 2860 | 2500 | 2840 |
| | 0°圧縮強度 (MPa) | | | 1390 | 1420 | 1380 | 1410 |
| | CAI (MPa) | | | 234 | 241 | 200 | 236 |

[樹脂原料]

実施例 1 5 ～ 1 8 および比較例 8 ～ 9 には、下記のエポキシ樹脂、芳香族ポリ
アミン、および硬化促進剤を用いた。実施例 1 5 ～ 1 8 、および比較例 8 ～ 9 で
用いたエポキシ樹脂組成物の組成、各物性の測定結果は表 4 に纏めて示した。

エポキシ樹脂

- ・ “アラルダイト” MY-0500 (N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、Vantico (株) 製、エポキシ当量 110)。
- ・ “エピコート” 825 (室温で液状のビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ジャパンエポキシレジン (株) 製、エポキシ当量 175)。
- ・ GAN (N,N-ジグリシジルアニリン、日本化薬 (株) 製、エポキシ当量 154)。
- ・ “エピコート” 1750 (室温で液状のビスフェノール F ジグリシジルエーテル、ジャパンエポキシレジン (株) 製、エポキシ当量 160)。
- ・ YSLV-80XY (テトラメチルビスフェノール F ジグリシジルエーテル、

新日鐵化学（株）製、エポキシ当量 195）。

芳香族ポリアミン

- ・ “エピキュア” W（ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン（株）製、活性水素当量 45）。
- 5 ・ 3, 3' - DAS（3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン（株）製、活性水素当量 62）。
- ・ “スミキュア” S（4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、住友化学工業（株）製、活性水素当量 62）。

硬化促進剤

- 10 ・ TBC（4-tert-ブチルカテコール、宇部興産（株）製）。

実施例 15

エポキシ樹脂として“アラルダイト”MY-0500を80部、“エピコート”825を20部加え、70℃で1時間攪拌した。これに、実施例11で使用
15 した（B2）液44.1部を加えてエポキシ樹脂組成物とし、80℃での粘度を測定した結果、54cPであり、十分に低粘度であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、
180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は217℃、曲げ弾性率は3.3GPa
aであり、十分な機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は
20 216g/molであった。

さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度、および82℃における曲げ弾性率を測定した結果、それぞれ136℃、および2.3GPaであり、十分な耐熱性と弾性率を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引
25 張強度、0°圧縮強度、H/W0°圧縮強度、およびCAIを測定した結果、それぞれ2730MPa、1420MPa、1247MPa、および220MPaであり、十分な機械特性を有していた。

実施例 16

エポキシ樹脂として“アラルダイト”MY-0500を80部、“エピコート”175020部を加え、70℃で1時間攪拌した。これに、実施例11で使
用した(B2)液44.7部を加えてエポキシ樹脂組成物とし、80℃での粘度
を測定した結果、48cPであり、十分に低粘度であった。

- 5 つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、
180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は212℃、曲げ弾性率は3.4GPa
aであり、十分な機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は
215g/molであった。

- さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に48時間浸漬した
10 後のガラス転移温度、および82℃における曲げ弾性率を測定した結果、それぞ
れ136℃、および2.3GPaであり、十分な耐熱性と弾性率を有していた。

- さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引
張強度、0°圧縮強度、H/W0°圧縮強度、およびCAIを測定した結果、そ
れぞれ2730MPa、1470MPa、1260MPa、および221MPa
15 であり、十分な機械特性を有していた。

実施例17

- エポキシ樹脂として“アラルダイト”MY-0500を60部、“エピコート”825を40部加え、70℃で1時間攪拌した。これに、実施例11で使
20 した(B2)液40.7部を加えてエポキシ樹脂組成物とし、80℃での粘度を
測定した結果、48cPであり、十分に低粘度であった。

- つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、
180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は214℃、曲げ弾性率は3.0GPa
aであり、十分な機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は
25 246g/molであった。

さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に48時間浸漬した
後のガラス転移温度、および82℃における曲げ弾性率を測定した結果、それぞ
れ130℃、および2.2GPaであり、十分な耐熱性と弾性率を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引

張強度、 0° 圧縮強度、 $H/W0^{\circ}$ 圧縮強度、および CAI を測定した結果、それぞれ 2730MPa 、 1410MPa 、 1140MPa 、および 234MPa であり、十分な機械特性を有していた。

5 実施例 18

エポキシ樹脂として“アラルダイト” $MY-0500$ を70部、 GAN を10部、“エピコート”825を20部加え、 70°C で1時間攪拌してエポキシ樹脂を得た。硬化剤として“エピキュア”70部、3,3'- $DAS15$ 部、および“スミキュア” $S15$ 部を加えて 100°C で1時間攪拌し、 70°C に降温して
10 BC を2部加えてさらに1時間攪拌して硬化剤を得た。エポキシ樹脂100部に硬化剤40.2部を加えて、エポキシ樹脂組成物とし、 80°C での粘度を測定した結果、 46cP であり、十分に低粘度であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、
1 180°C で2時間硬化後のガラス転移温度は 208°C 、曲げ弾性率は 3.3GPa
15 a であり、十分な機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は 225g/mol であった。

さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度、および 82°C における曲げ弾性率を測定した結果、それぞれ 131°C 、および 2.3GPa であり、十分な耐熱性と弾性率を有していた。

20 さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、 0° 引張強度、 0° 圧縮強度、 $H/W0^{\circ}$ 圧縮強度、および CAI を測定した結果、それぞれ 2830MPa 、 1420MPa 、 1190MPa 、および 227MPa であり、十分な機械特性を有していた。

25 比較例 8

エポキシ樹脂として“エピコート”825を100部を用いた。硬化剤として実施例18で使用したものと全く同一のものを用いた。エポキシ樹脂100部に対し、硬化剤28部を加えてエポキシ樹脂組成物とし、 80°C での粘度を測定した結果、 52cP であり、十分に低粘度であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、
180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は160℃、曲げ弾性率は3.1 GPa
であり、耐熱性に劣るものであった。また、硬化物の理論架橋点間分子量は448 g/molであった。

- 5 さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度、および82℃における曲げ弾性率を測定した結果、それぞれ108℃、および1.8 GPaであり、耐熱性、弾性率ともに低いものであった。

- 10 さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引張強度、0°圧縮強度、H/W0°圧縮強度、およびCAIを測定した結果、それぞれ2470 MPa、1300 MPa、980 MPa、および236 MPaであり、0°圧縮強度は優れるものの、H/W0°圧縮強度に劣るものであった。

比較例 9

- 15 エポキシ樹脂として“アラルダイト”MY-721を100部用いた。硬化剤として実施例18で使用したものと全く同一のものを用いた。エポキシ樹脂100部に対して、硬化剤43.4部を加えてエポキシ樹脂組成物とし、80℃での粘度を測定した結果、180 cPであり、粘度の高いものであった。

- 20 つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は206℃、曲げ弾性率は3.4 GPaであり、耐熱性、機械特性ともに優れるものであった。また、硬化物の理論架橋点間分子量は162 g/molであった。

- 25 さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度、および82℃における曲げ弾性率を測定した結果、それぞれ148℃、および2.6 GPaであり、耐熱性、弾性率ともに低いものであった。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引張強度、0°圧縮強度、およびH/W0°圧縮強度、およびCAIを測定した結果、それぞれ2430 MPa、1480 MPa、1260 MPa、および193

MPaであり、0°圧縮強度、H/W0°圧縮強度は優れるものの、引張強度、CAIに劣るものであった。

表 4

| | | | | 実施例 | | | | 比較例 | |
|-------------------|------------------|-----------------|----------|------|------|------|------|------|------|
| | | | | 15 | 16 | 17 | 18 | 8 | 9 |
| エポキシ樹脂組成物 | エポキシ樹脂 | “アラルタイト”MY-0500 | | 80 | 80 | 60 | 70 | | |
| | | “エピコート”825 | | 20 | | 40 | | 100 | |
| | | “エピコート”1750 | | | 20 | | | | |
| | | GAN | | | | | 10 | | |
| | | YSLV-80XY | | | | | 20 | | |
| | | “アラルタイト”MY-721 | | | | | | | 100 |
| | 硬化剤 | 芳香族ポリアミン | “エピキュア”W | 55.6 | 55.6 | 55.6 | 70 | 70 | 70 |
| | | | 3,3'-DAS | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 15 | 15 | 15 |
| | | | “スミキュア”S | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 15 | 15 | 15 |
| | | | 硬化促進剤 | TBC | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 配合比 | エポキシ樹脂 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 硬化剤 | | 44.1 | 44.7 | 40.7 | 40.2 | 28.0 | 43.4 | | |
| 80℃での初期粘度 (mPa・s) | | | | 54 | 48 | 48 | 46 | 125 | 1353 |
| 硬化物 | 曲げ弾性率 (GPa) | 180 ×2h 硬化後 | | 3.3 | 3.4 | 3.0 | 3.3 | 3.1 | 3.4 |
| | | 沸騰水×48h 浸漬後 | | 2.3 | 2.3 | 2.2 | 2.3 | 1.8 | 2.6 |
| | ガラス転移温度 (℃) | 180 ×2h 硬化後 | | 217 | 212 | 214 | 208 | 160 | 206 |
| | | 沸騰水×48h 浸漬後 | | 136 | 136 | 130 | 131 | 108 | 148 |
| | 理論架橋間分子量 (g/mol) | | | | 216 | 215 | 246 | 225 | 448 |
| 繊維強化複合材料 | 強化繊維の体積繊維含有率 (%) | | | 56 | 57 | 55 | 56 | 55 | 56 |
| | 0°引張強度 (MPa) | | | 2730 | 2730 | 2780 | 2830 | 2470 | 2430 |
| | 0°Dry 圧縮強度 (MPa) | | | 1420 | 1470 | 1410 | 1420 | 1300 | 1480 |
| | 0°H/W 圧縮強度 (MPa) | | | 1250 | 1260 | 1140 | 1190 | 980 | 1260 |
| | CAI (MPa) | | | 220 | 221 | 234 | 227 | 236 | 193 |

5

[樹脂原料]

実施例 19～23 および比較例 10～12 には、下記のエポキシ樹脂、ポリアミン、および硬化促進剤を用いた。実施例 19～23、および比較例 10～12 で用いたエポキシ樹脂組成物の組成、各物性の測定結果は表 5 に纏めて示した。

10

構成要素 (9) : N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンおよびそのアルキル置換誘導体より選ばれる少なくとも 1 種のエポキシ樹脂

- ・ “アラルダイト” MY-721 (N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-

ージアミノジフェニルメタン、Vantico（株）製、エポキシ当量 113）。

構成要素（10）：N,N-ジグリシジルアニリンまたはそのアルキル置換誘導体
より選ばれる少なくとも 1 種のエポキシ樹脂

・GAN（ジグリシジルアニリン、日本化薬（株）製、エポキシ当量 154）。

5 その他のエポキシ樹脂：

・“エピコート” 630（N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、ジャパンエポキシレジン（株）製、エポキシ当量 97.5）。

・“アラルダイト” MY-0500（N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、Vantico（株）製、エポキシ当量 110）。

10 ・NC-3000（フェノールアラルキル樹脂のポリグリシジルエーテル、日本化薬（株）製、エポキシ当量 275）。

ポリアミン：

・“エピキュア” W（ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン（株）製、活性水素当量 45）。

15 ・3, 3'-DAS（3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン（株）製、活性水素当量 62）。

・“スミキュア” S（4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、住友化学工業（株）製、活性水素当量 62）。

硬化促進剤：

20 ・TBC（4-tert-ブチルカテコール、宇部興産（株）製）

実施例 19

構成要素（9）として“アラルダイト” MY-721 を 40 部、構成要素（10）として GAN を 10 部、その他のエポキシ樹脂として“エピコート” 630
25 を 20 部、“エピコート” 825 を 30 部加え 70℃で 1 時間攪拌し、（A3）液とした。

“エピキュア” W 70 部に 3, 3'-DAS 20 部、および“スミキュア” S 10 部を加え、100℃で 1 時間攪拌した後、TBC 0.7 部を加えてさらに 1 時間攪拌して均一に溶解させた混合物を（B3）液とした。

(A3) 液 100 部と (B3) 液 40.7 部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃での粘度を測定した結果、50 cP であり、十分に低粘度であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は205℃、曲げ弾性率は3.3 GPa であり、十分な機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は215 g/mol であった。

さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度、および82℃における曲げ弾性率を測定した結果、それぞれ141℃、および2.6 GPa であり、十分な耐熱性と弾性率を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0° 引張強度、0° 圧縮強度、H/W 0° 圧縮強度、およびCAI を測定した結果、それぞれ2630 MPa、1370 MPa、1140 MPa、および222 MPa であり、十分な機械特性を有していた。

15 実施例 20

構成要素(9)として“アラルダイト”MY-721を40部、構成要素(10)としてGANを10部、その他のエポキシ樹脂として“エピコート”630を20部、“エピコート”825を10部、NC-3000を20部加え70℃で1時間攪拌し、(A3) 液とした。また、実施例15で用いた(B3) 液と全く同一のものを(B3) 液とした。

(A3) 液 100 部に (B3) 液 38.7 部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃での粘度を測定した結果、84 cP であり、十分に低粘度であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は207℃、曲げ弾性率は3.4 GPa であり、十分な機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は219 g/mol であった。

さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度、および82℃における曲げ弾性率を測定した結果、それぞれ148℃、および2.6 GPa であり、十分な耐熱性と弾性率を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、 0° 引張強度、 0° 圧縮強度、 $H/W 0^{\circ}$ 圧縮強度、およびCAIを測定した結果、それぞれ2760MPa、1450MPa、1190MPa、および200MPaであり、十分な機械特性を有していた。

5

実施例 2 1

構成要素(9)として“アラルダイト”MY-721を40部、構成要素(10)としてGANを15部、その他のエポキシ樹脂として“エピコート”630を10部、“エピコート”825を35部加え70℃で1時間攪拌し、(A3)液とした。また、実施例15で用いた(B3)液と全く同一のものを(B3)液とした。

10

(A3)液100部に(B3)液39.1部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、80℃での粘度を測定した結果、55cPであり、十分に低粘度であった。

15

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は197℃、曲げ弾性率は3.3GPaであり、十分な機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は230g/molであった。

20

さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度、および82℃における曲げ弾性率を測定した結果、それぞれ138℃、および2.6GPaであり、十分な耐熱性と弾性率を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、 0° 引張強度、 0° 圧縮強度、 $H/W 0^{\circ}$ 圧縮強度、およびCAIを測定した結果、それぞれ2700MPa、1410MPa、1200MPa、および220MPaであり、十分な機械特性を有していた。

25

実施例 2 2

構成要素(9)として“アラルダイト”MY-721を40部、構成要素(10)としてGANを20部、その他のエポキシ樹脂として“エピコート”825を40部加え70℃で1時間攪拌し、(A3)液とした。また、実施例15で用

いた（Ｂ３）液と全く同一のものを（Ｂ３）液とした。

（Ａ３）液１００部に（Ｂ３）液３７．４部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、８０℃での粘度を測定した結果、５５ｃＰであり、十分に低粘度であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、
５ １８０℃で２時間硬化後のガラス転移温度は１８１℃、曲げ弾性率は３．５ＧＰ
aであり、十分な機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は
２４９ｇ／ｍｏｌであった。

さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に４８時間浸漬した
後のガラス転移温度、および８２℃における曲げ弾性率を測定した結果、それぞ
１０ れ１３３℃、および２．７ＧＰaであり、十分な耐熱性と弾性率を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、０°引
張強度、０°圧縮強度、Ｈ／Ｗ０°圧縮強度、およびＣＡＩを測定した結果、そ
れぞれ２９２０ＭＰa、１４８０ＭＰa、１１９０ＭＰa、および２３４ＭＰa
であり、十分な機械特性を有していた。

１５

実施例２３

構成要素（９）として“アラルダイト”ＭＹ－７２１を５０部、構成要素（１
０）としてＧＡＮを１０部、その他のエポキシ樹脂として“アラルダイト”ＭＹ
－０５００を３０部、“エピコート”８２５を１０部加え７０℃で１時間攪拌し、
２０ （Ａ３）液とした。また、実施例１５で用いた（Ｂ３）液と全く同一のものを
（Ｂ３）液とした。

（Ａ３）液１００部に（Ｂ３）液４２．８部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、８０℃での粘度を測定した結果、６７ｃＰであり、十分に低粘度であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、
２５ １８０℃で２時間硬化後のガラス転移温度は２１３℃、曲げ弾性率は３．５ＧＰ
aであり、十分な機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は
１９２ｇ／ｍｏｌであった。

さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に４８時間浸漬した
後のガラス転移温度、および８２℃における曲げ弾性率を測定した結果、それぞ

れ 1 4 3 °C、および 2 . 7 G P a であり、十分な耐熱性と弾性率を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0° 引張強度、0° 圧縮強度、H/W 0° 圧縮強度、および C A I を測定した結果、それぞれ 2 7 8 0 M P a、1 4 7 0 M P a、1 0 7 0 M P a、および 1 9 3 M P a
5 であり、十分な機械特性を有していた。

比較例 1 0

構成要素 (9) として “アラルダイト” M Y - 7 2 1 の 1 0 0 部を (A 3) 液とした。また “エピキュア” W の 1 0 0 部を (B 3) 液とした。

10 (A 3) 液 1 0 0 部に (B 3) 液 3 9 . 9 部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、8 0 度での粘度を測定した結果、1 5 6 3 c P であり、実施例に比較して高粘度であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、1 8 0 °C で 2 時間硬化後のガラス転移温度は 2 2 1 °C、曲げ弾性率は 3 . 6 G P
15 a であり、十分な機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は 1 5 8 g / m o l であった。

さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に 4 8 時間浸漬した後のガラス転移温度、および 8 2 °C における曲げ弾性率を測定した結果、それぞれ 1 4 8 °C、および 2 . 7 G P a であり、十分な耐熱性と弾性率を有していた。

20 さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料の作成を試みたが、8 0 °C での粘度が高く、得られた複合材料に多数の未含浸部が見られた。

比較例 1 1

構成要素 (9) として “アラルダイト” M Y - 7 2 1 を 5 0 部、構成要素 (1
25 0) として G A N を 2 0 部、その他のエポキシ樹脂として “エピコート” 8 2 5 を 3 0 部加え 7 0 °C で 1 時間攪拌し、(A 3) 液とした。また、3, 3' - D A S 1 0 0 部を (B 3) 液とした。

(A 3) 液 1 0 0 部に (B 3) 液 4 8 部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、8 0 °C での粘度を測定した結果、1 0 0 0 c P であり、実施例に比較して高粘度

であった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、
180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は217℃、曲げ弾性率は3.4 GPa
aであり、十分な機械特性を有していた。また、硬化物の理論架橋点間分子量は
5 243 g/molであった。

さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に48時間浸漬した
後のガラス転移温度、および82℃における曲げ弾性率を測定した結果、それぞ
れ145℃、および2.6 GPaであり、十分な耐熱性と弾性率を有していた。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料の作成を試みたが、
10 80℃での粘度が高く、得られた複合材料に多数の未含浸部が見られた。

比較例 12

構成要素(10)としてGANを20部、その他のエポキシ樹脂として“エピ
コート”825を80部加え70℃で1時間攪拌し、(A3)液とした。また、
15 “エピキュア”Wの100部を(B3)液とした。

(A3)液100部に(B3)液27.8部を混合してエポキシ樹脂組成物とし、
80℃での粘度を測定した結果、265 cPであり、やや粘度の高いもので
あった。

つぎに、前述の方法により樹脂硬化板を作成し、硬化物の物性を測定した結果、
20 180℃で2時間硬化後のガラス転移温度は156℃、曲げ弾性率は3.2 GPa
aであり、耐熱性の低いものであった。また、硬化物の理論架橋点間分子量は4
14 g/molであった。

さらに、前述の方法により得られた樹脂硬化板を沸騰水中に48時間浸漬した
後のガラス転移温度、および82℃における曲げ弾性率を測定した結果、それぞ
25 れ109℃、および2.0 GPaであり、耐熱性、弾性率ともに低いものであつ
た。

さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて繊維強化複合材料を作成し、0°引
張強度、0°圧縮強度、H/W0°圧縮強度、およびCAIを測定した結果、そ
れぞれ2890 MPa、1300 MPa、940 MPa、および240 MPaで

あり、0° 引張強度、0° 圧縮強度、CAI は高い強度であるが、H/W 0° 圧縮強度の低いものであった。

表 5

| | | | | 実施例 | | | | | 比較例 | | |
|------------------|-------------|------------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 10 | 11 | 12 |
| エポキシ樹脂組成物 | エポキシ樹脂 | 構成要素(9) | “アラルダイト” MY-721 | 40 | 40 | 40 | 40 | 50 | 100 | 50 | |
| | | 構成要素(10) | GAN | 10 | 10 | 15 | 20 | 10 | | 20 | 20 |
| | | その他 | “エピコート”630 | 20 | 20 | 10 | | | | | |
| | | | “エピコート”825 | 30 | 10 | 35 | 40 | 10 | | 30 | 80 |
| | | | NC-3000 | | 20 | | | 30 | | | |
| | 硬化剤 | 芳香族ホリアミン | “アラルダイト” MY-0500 | | | | | 30 | | | |
| | | | “エピキュア”W | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 100 | | 100 |
| | | | 3,3'-DAS | 20 | 20 | 20 | 20 | 25 | | 100 | |
| | | 配合比 | “スミキュア”S | 10 | 10 | 10 | 10 | 5 | | | |
| | 硬化促進剤 | | TBC | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| エポキシ樹脂 | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | |
| 硬化剤 | | | 40.7 | 38.7 | 39.1 | 37.4 | 42.8 | 39.8 | 48.0 | 27.8 | |
| 80℃での初期粘度(mPa・s) | | | | 50 | 84 | 55 | 55 | 67 | 1563 | 1000 | 265 |
| 硬化物 | 曲げ弾性率 (Gpa) | 180℃×2h 硬化後 | | 3.3 | 3.4 | 3.3 | 3.5 | 3.5 | 3.6 | 3.4 | 3.2 |
| | | 沸騰水×48h 浸漬後 | | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.6 | 2.0 |
| | ガラス転移温度 (℃) | 180℃×2h 硬化後 | | 205 | 207 | 197 | 181 | 213 | 221 | 217 | 156 |
| | | 沸騰水×48h 浸漬後 | | 141 | 148 | 138 | 133 | 134 | 148 | 145 | 109 |
| 繊維強化複合材料 | | 強化繊維の体積繊維含有率 (%) | | 56 | 58 | 55 | 56 | 57 | — | — | 56 |
| | | 0°引張強度(MPa) | | 2630 | 2760 | 2700 | 2920 | 2780 | | | 2890 |
| | | 0°Dry 圧縮強度 (MPa) | | 1370 | 1450 | 1410 | 1480 | 1470 | | | 1300 |
| | | 0°H/W 圧縮強度 (MPa) | | 1140 | 1190 | 1200 | 1190 | 1290 | | | 940 |
| | | CAI (MPa) | | 222 | 200 | 220 | 234 | 206 | | | 240 |

請求の範囲

1. 以下に示す構成要素（１）～（３）を必須成分とし、その配合量が下記条件（１）～（Ⅳ）を満たす組成物であって、構成要素（３）が均一に溶解していることを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

構成要素（１）：室温で液体であるエポキシ樹脂。

構成要素（２）：室温で液体である芳香族ポリアミン。

構成要素（３）：ジアミノジフェニルスルホン。

条件（Ⅰ）：組成物中の全エポキシ樹脂に対する構成要素（１）の配合量が 60～100 重量％である。

条件（Ⅱ）：組成物中の全ポリアミンに対する構成要素（２）と構成要素（３）の配合量の合計が 70～100 重量％である。

条件（Ⅲ）：組成物中の全ポリアミンに対する構成要素（３）の配合量が 25～60 重量％である。

条件（Ⅳ）：組成物中の全ポリアミンの全エポキシ樹脂に対する化学量論的比率が 0.7～1.3 である。

2. 以下に示す 2 つの液体を混合して得られる請求項 1 に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

（A1）液：構成要素（１）からなる液体。

（B1）液：構成要素（２）と（３）からなり、構成要素（３）が均一に溶解している液体。

3. （B1）液が 5℃にて 30 日保管した後に構成要素（３）の析出が見られない請求項 2 に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

4. 構成要素（３）の構成要素（２）に対する重量比が 0.25 以上である請求項 1 に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

5. 構成要素（２）がジエチルトルエンジアミンからなる請求項１に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

6. 構成要素（３）が３，３’－ジアミノジフェニルスルホンからなる請求項
5 １に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

7. 構成要素（３）が３，３’－ジアミノジフェニルスルホンと４，４’－ジアミノジフェニルスルホンからなる請求項１に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

10

8. １８０℃で２時間硬化して得られる硬化物のガラス転移温度が１７０℃以上であり、３０℃から１６０℃における線膨張係数が $7 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 以下である請求項１に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

15 9. ８０℃での初期粘度が１～５００ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である請求項１に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

10. ８０℃で１時間放置したときの粘度が初期粘度の４倍以下である請求項１に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

20

11. ８０℃で１時間放置したときの粘度が１～１０００ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である請求項１に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

12. １３０℃で２時間硬化して得られる硬化物のガラス転移温度が１２０℃以上である請求項１に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
25

13. 強酸アルキルエステル、オニウム塩、ルイス酸アミン錯体、ポリフェノールより選ばれる硬化促進剤を含む請求項１に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

14. 少なくとも下記の構成要素（４）～（６）を含み、硬化物の理論架橋点間分子量が $250 \sim 350 \text{ g/mol}$ であり、かつ 80°C での初期粘度が $1 \sim 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

- 5 （４）：３官能以上の芳香族エポキシ樹脂
 （５）：２官能以上３官能未満の芳香族エポキシ樹脂
 （６）：芳香族ポリアミン

ただし、理論架橋点間分子量＝全エポキシ樹脂硬化物の重量／全エポキシ樹脂硬化物が持つ架橋点の数。

10

15. 以下に示す２つの液体を混合して得られる請求項１４に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

- （Ａ２）液：構成要素（４）および（５）からなる液体。
 （Ｂ２）液：構成要素（６）からなる液体。

15

16. 全エポキシ樹脂中の構成要素（４）の割合が、 $20 \sim 50$ 重量％の範囲内である請求項１４に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

20

17. 構成要素（４）が、 N,N,N',N' -テトラグリシジル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、 N,N,O -トリグリシジル－ m －アミノフェノール、 N,N,O -トリグリシジル－ p －アミノフェノール、これらのアルキル置換誘導体、および N,N,N',N' -テトラグリシジル－ m －キシレンジアミンよりなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１４に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

25

18. 構成要素（５）が、フェノールまたはその置換基誘導体とジシクロペンタジエンの縮合物のポリグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルまたはその置換基誘導体のジグリシジルエーテル、 $9,9$ -ビス(４-ヒドロキシフェニル)フルオレンジグリシジル

エーテル、フェノールアラキル樹脂のポリグリシジルエーテルよりなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１４に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

5 19. 構成要素（６）が、少なくともジエチルトルエンジアミンを含む請求項１４に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

20. 構成要素（６）が、少なくともジアミノジフェニルスルホンを含む請求項１４に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

10

21. １８０℃で２時間硬化して得られる硬化物の２５℃における曲げ弾性率が、３．３～４．５ＧＰａの範囲内である請求項１４に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

15 22. １８０℃で２時間硬化して得られる硬化物のガラス転移温度が１７０℃以上である請求項１４に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

23. １８０℃で２時間硬化して得られる硬化物の引張伸度が４％以上である請求項１４に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

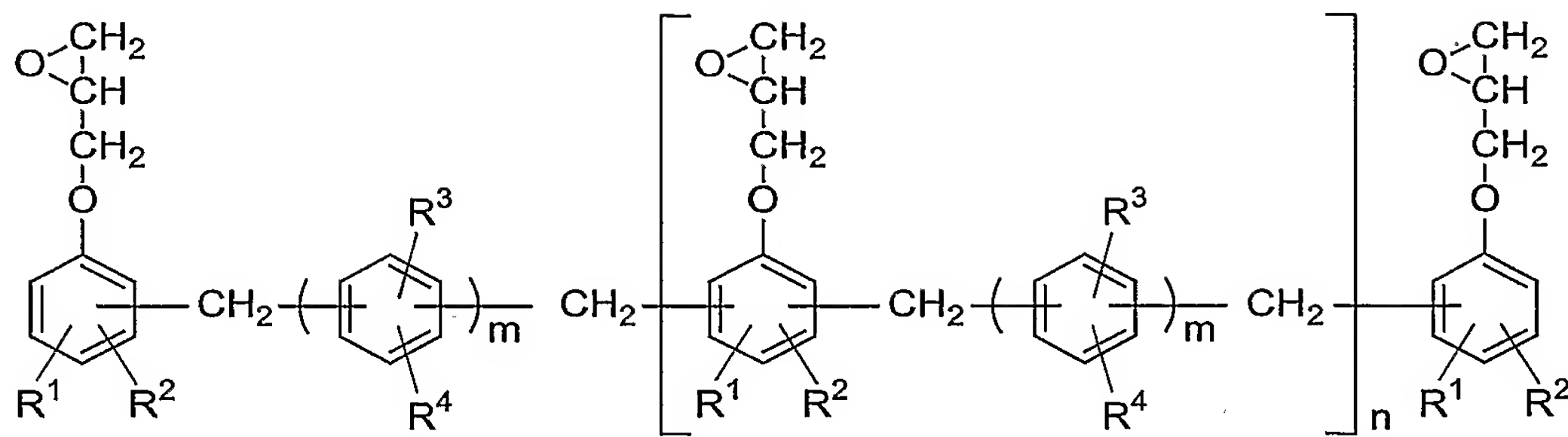
20

24. ８０℃での１時間放置したときの粘度が初期粘度の４倍以下である請求項１４に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

25 25. １３０℃で２時間硬化して得られる硬化物のガラス転移温度が１２０℃以上である請求項１４に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

26. 少なくとも、次の構成要素（７）と構成要素（８）とを含む繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

（７）次式で表されるフェノールアラキル樹脂のポリグリシジルエーテル



(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、ハロゲンのいずれかを表し、 m は 1 ～ 4 の整数であり、 n は 0 以上 1 未満の実数である。)

5 (8) ポリアミン

27. 構成要素（８）が液状のポリアミンである請求項２６に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

10 28. 構成要素(8)が芳香族ポリアミンである請求項26に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

29. エポキシ樹脂と芳香族ポリアミンからなり、かつ80℃での初期粘度が1
~500 mPa・sであり、かつ180℃で2時間硬化して得られる硬化物
を沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度が130℃以上であるこ
とを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

30. 180℃で2時間硬化して得られる硬化物を、沸騰水中に48時間浸漬した後の82℃における曲げ弾性率が2.3GPa以上である請求項29に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

31. 硬化物の理論架橋間分子量が $250 \sim 350 \text{ g/mol}$ の範囲内である請求項 29 に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

32. 以下に示す 2 つの液体を混合して得られる請求項 1 に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

(A 3) 液：下記構成要素 (9) および構成要素 (10)

(B 3) 液：芳香族ポリアミンからなる液体。

5 構成要素 (9) : N,N,N',N'-テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンおよびそのアルキル置換誘導体より選ばれる少なくとも 1 種のエポキシ樹脂

構成要素 (10) : N,N-ジグリシジルアニリンまたはそのアルキル置換誘導体より選ばれる少なくとも 1 種のエポキシ樹脂

10

33. 80℃での初期粘度が 1 ~ 500 mPa・s である請求項 32 に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

15 34. 全エポキシ樹脂中の構成要素 (9) の比率が 30 ~ 90 重量%、構成要素 (10) の比率が 10 ~ 30 % である請求項 32 に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

35. 請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させ、加熱硬化することを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。

20

36. 請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物を 40 ~ 90℃で強化繊維に含浸させ、80℃ ~ 140℃でプリキュアし、170 ~ 190℃でアフターキュアする請求項 35 に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

25

37. 請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維からなる繊維強化複合材料。

38. 強化繊維の体積含有率が 50 ~ 85 % である請求項 37 に記載の繊維強化複合材料。

39. 請求項 1 4 に記載のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させ、加熱硬化することを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。
- 5 40. 請求項 1 4 に記載のエポキシ樹脂組成物を 40～90℃で強化繊維に含浸させ、80℃～140℃でプリキュアし、170～190℃でアフターキュアする請求項 3 9 に記載の繊維強化複合材料の製造方法。
- 10 41. 請求項 1 4 に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維からなる繊維強化複合材料。
42. 強化繊維の体積含有率が 5 0 ～ 8 5 % である請求項 4 1 に記載の繊維強化複合材料。
- 15 43. 請求項 2 9 に記載のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させ、加熱硬化することを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。
- 20 44. 請求項 2 9 に記載のエポキシ樹脂組成物を 40～90℃で強化繊維に含浸させ、80℃～140℃でプリキュアし、170～190℃でアフターキュアする請求項 4 3 に記載の繊維強化複合材料の製造方法。
45. 請求項 2 9 に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維からなる繊維強化複合材料。
- 25 46. 強化繊維の体積含有率が 5 0 ～ 8 5 % である請求項 4 5 に記載の繊維強化複合材料。
47. 請求項 3 2 に記載のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させ、加熱硬化することを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。

48. 請求項 3 2 に記載のエポキシ樹脂組成物を 40～90℃で強化繊維に含浸させ、80～140℃でプリキュアし、170～190℃でアフターキュアする請求項 4 7 に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

5

49. 請求項 3 2 に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維からなる繊維強化複合材料。

50. 強化繊維の体積含有率が 5 0 ～ 8 5 % である請求項 4 9 に記載の繊維強化複合材料。

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G59/50, C08G59/20, C08J5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G59/50, C08G59/20-32, C08J5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 8-176325 A (Toray Industries, Inc.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claims; Par. Nos. [0029] to [0033] (Family: none) | 1-13, 32-38, 47-50 |
| X | JP 10-182793 A (Toray Industries, Inc.), 07 July, 1998 (07.07.98), Claims; Par. No. [0019]; examples 1 to 9 (Family: none) | 14-25, 39-42 |
| X | US 5985431 A (Toray Industries, Inc.), 16 November, 1999 (16.11.99), Claims; columns 6 to 12 & WO 96/17006 A1 Claims; pages 13 to 19 & EP 745640 A1 | 14-25, 39-42 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 February, 2003 (06.02.03)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2003 (25.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11556

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X, Y | JP 5-132540 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 28 May, 1993 (28.05.93), Claims; Par. Nos. [0003], [0010] (Family: none) | 26-28 |
| Y | EP 1116774 A2 (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.), 18 July, 2001 (18.07.01), Claims; Par. Nos. [0012] to [0013] & JP 2001-254001 A Claims; Par. No. [0007] | 26-28 |
| X | EP 0262891 A2 (Toho Rayon Co., Ltd.), 06 April, 1988 (06.04.88), Claims; examples 2, 4 to 5 & JP 63-86758 A Claims; examples 2, 4 to 5 & US 4962162 A | 29-31, 43-46 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11556

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- 1) Claims 1-13, 32-38, 47-50 relate to a composition comprising constituents (1) to (3) as the essential components.
- 2) Claims 14-25, 39-42 relate to a composition comprising constituents (4) to (6).
- 3) Claims 26-28 relate to a composition comprising constituents (7) to (8).
- 4) Claims 29-31, 43-46 relate to a composition which comprises an epoxy resin and an aromatic polyamine, exhibits an initial viscosity of 1 to 500 mPa/s at 80 °C, can give, by curing at 180 °C for 2 hours, a

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11556

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

cured resin exhibiting a glass transition temperature of 130 °C or above as determined after 48-hour immersion in boiling water.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G59/50, C08G59/20, C08J5/24

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G59/50, C08G59/20-32, C08J5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|--------------------|
| X | JP 8-176325 A(東レ株式会社)1996.07.09, 特許請求の範囲, [0029]-[0033]段落 (ファミリーなし) | 1-13, 32-38, 47-50 |
| X | JP 10-182793 A(東レ株式会社)1998.07.07, 特許請求の範囲, [0019]段落, 実施例 1~9 (ファミリーなし) | 14-25, 39-42 |
| X | US 5985431 A(Toray Industries, Inc.)1999.11.16, クレーム, 第6~12欄 & WO 96/17006 A1, 特許請求の範囲, 第13~19頁 & EP 745640 A1 | 14-25, 39-42 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
06.02.03

国際調査報告の発送日
25.02.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
小林 均
電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X, Y | JP 5-132540 A(日本化薬株式会社)1993. 05. 28, 特許請求の範囲, [0003]段落, [0010]段落 (ファミリーなし) | 26-28 |
| Y | EP 1116774 A2(SUMITOMO BAKELITE COMPANY LIMITED)2001. 07. 18, クレーム, [0012]-[0013]段落 & JP 2001-254001 A, 特許請求の範囲, [0007]段落 | 26-28 |
| X | EP 0262891 A2(Toho Rayon Co., Ltd.)1988. 04. 06, クレーム, 実施例 2, 4 - 5 & JP 63-86758 A, 特許請求の範囲, 実施例 2, 4 - 5 & US 4962162 A | 29-31, 43-46 |

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
- ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

- 1) 請求項1-13, 32-38, 47-50は、構成要素(1)～(3)を必須成分とする組成物に関するものである。
2) 請求項14-25, 39-42は、構成要素(4)～(6)を含む組成物に関するものである。
3) 請求項26-28は、構成要素(7)～(8)を含む組成物に関するものである。
4) 請求項29-31, 43-46は、エポキシ樹脂と芳香族ポリアミンからなり、かつ80℃での初期粘度が1～500mPa/sであり、180℃で2時間硬化して得られる硬化物を沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度が130℃以上の組成物に関するものである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

DERWENT-ACC-NO: **2003-627198**

DERWENT-WEEK: **200833**

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: **Epoxy-resin composition for fiber-reinforced composite materials comprises epoxy resin, aromatic polyamine and diaminodiphenylsulfone**

INVENTOR: **ISHIKAWA M; KAMAE T ; KOUCHI S ; MATSUDA M ; OOSEDO H ; TANAKA G**

PATENT-ASSIGNEE: **TORAY IND INC[TORA] , ISHIKAWA M[ISHII] , KAMAE T[KAMAI] , KOUCHI S[KOUCI] , OOSEDO H [OOSEI] , TANAKA G[TANAI]**

PRIORITY-DATA: **2002JP-118818 (April 22, 2002) , 2001JP-341766 (November 7, 2001) , 2002JP-022985 (January 31, 2002)**

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|--------------------------|--------------------------|-----------|
| WO 03040206 A1 | May 15, 2003 | JA |
| EP 1454936 A1 | September 8, 2004 | EN |
| AU 2002344461 A1 | May 19, 2003 | EN |
| US 20040247882 A1 | December 9, 2004 | EN |
| JP 2003542249 X | March 3, 2005 | JA |
| CN 1578799 A | February 9, 2005 | ZH |
| EP 1454936 B1 | January 10, 2007 | EN |
| CN 1286875 C | November 29, 2006 | ZH |
| DE 60217542 E | February 22, 2007 | DE |
| DE 60217542 T2 | October 25, 2007 | DE |
| AU 2002344461 B2 | July 12, 2007 | EN |
| US 20080108761 A1 | May 8, 2008 | EN |

DESIGNATED-STATES: AU CN JP US AT BE BG CH CY CZ DE DK EE
ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE SK TR
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR AT BE BG
CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI
LU MC N L PT SE SK TR

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|-----------------|-----------------|----------------|------------------|
| WO2003040206A1 | N/A | 2002WO-JP11556 | November 6, 2002 |
| AU2002344461A1 | N/A | 2002AU-344461 | November 6, 2002 |
| AU2002344461B2 | N/A | 2002AU-344461 | November 6, 2002 |
| CN 1578799A | N/A | 2002CN-821495 | November 6, 2002 |
| CN 1286875C | N/A | 2002CN-821495 | November 6, 2002 |
| DE 60217542E | N/A | 2002DE-617542 | November 6, 2002 |
| DE 60217542T2 | N/A | 2002DE-617542 | November 6, 2002 |
| EP 1454936A1 | N/A | 2002EP-780006 | November 6, 2002 |
| EP 1454936B1 | N/A | 2002EP-780006 | November 6, 2002 |
| EP 1454936A1 | N/A | 2002WO-JP11556 | November 6, 2002 |
| US20040247882A1 | N/A | 2002WO-JP11556 | November 6, 2002 |
| JP2003542249X | N/A | 2002WO-JP11556 | November 6, 2002 |
| EP 1454936B1 | N/A | 2002WO-JP11556 | November 6, 2002 |
| DE 60217542E | N/A | 2002WO-JP11556 | November 6, 2002 |
| DE 60217542T2 | N/A | 2002WO-JP11556 | November 6, 2002 |

| | | | |
|------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------|
| JP2003542249X | N/A | 2003JP-542249 | November 6, 2002 |
| US20040247882A1 | N/A | 2004US-493811 | April 27, 2004 |
| US20080108761A1 | Based on | 2007US-808108 | June 6, 2007 |

INT-CL-CURRENT:

| TYPE | IPC DATE |
|-------------|---------------------------|
| CIPP | C08G59/50 20060101 |
| CIPP | C08G59/50 20060101 |
| CIPP | C08L63/00 20060101 |
| CIPS | B32B27/00 20060101 |
| CIPS | B32B27/00 20060101 |
| CIPS | C08G59/18 20060101 |
| CIPS | C08G59/18 20060101 |
| CIPS | C08G59/20 20060101 |
| CIPS | C08G59/20 20060101 |
| CIPS | C08G59/32 20060101 |
| CIPS | C08G59/32 20060101 |
| CIPS | C08G59/32 20060101 |
| CIPS | C08G59/38 20060101 |
| CIPS | C08G59/38 20060101 |
| CIPS | C08G59/38 20060101 |
| CIPS | C08G59/50 20060101 |
| CIPS | C08J5/24 20060101 |
| CIPS | C08J5/24 20060101 |
| CIPS | C08J5/24 20060101 |
| CIPS | C08L63/00 20060101 |
| CIPS | C08L63/00 20060101 |

ABSTRACTED-PUB-NO: **WO 03040206 A1**

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Epoxy-resin composition for fiber-reinforced composite materials comprises (i) epoxy resin liquid at room temperature; (ii) an aromatic polyamine liquid at room temperature; and (iii) diaminodiphenylsulfone.

DESCRIPTION - Epoxy-resin composition for fiber-reinforced composite materials comprises (i) epoxy resin liquid at room temperature; (ii) an aromatic polyamine liquid at room temperature; and (iii) diaminodiphenylsulfone and satisfies 4 conditions given in the claims. **INDEPENDENT CLAIMS** are also included for epoxy-resin compositions comprising (a) (1) an at least trifunctional aromatic epoxy resin; (2) an aromatic epoxy resin containing 2-3 epoxy groups; and (3) an aromatic polyamine and having an initial viscosity at 80degreesC of 1-500 mPa/s; (b) (1) a polyglycidyl ether of a phenol-aralkyl resin and (2) a polyamine; or (c) (1) an epoxy resin; and (2) an aromatic polyamine having an initial viscosity at 80degreesC of 500 mPa/s and which on curing, at 180degreesC for 2 hours, a cured resin having a glass transition temperature after 48 hours in boiling water of 130degreesC or more.

USE - As epoxy-resin composition for fiber-reinforced composite materials.

ADVANTAGE - Are liquid epoxy resin compositions having low viscosities at relatively low temperatures and giving cured resins having good properties such as little reduction in glass transition temperature due to water absorption.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:**ORGANIC CHEMISTRY**

Preferred Materials: Aromatic polyamine is diethyltoluenediamine, diaminodiphenylsulfone is 3,3' or 4,4'-diaminodiphenylsulfone and composition may also comprise a vulcanizing agent (preferably a strong acid alkyl ester, onium salt, Lewis acid amine compound or polyphenol). At least trifunctional aromatic epoxy resin is N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, N,N,O-triglycidyl-m-aminophenol, N,N,O-triglycidyl-p-aminophenol or N,N,N',N'-tetraglycidyl-m-xylenediamine, aromatic epoxy resin is optionally substituted phenol or dicycloheptadiene fused polyglycidyl ether, dihydroxynaphthalenediglycidyl ether, optionally substituted dihydroxybiphenyldigylcidyl ether and/or 9,9-bis (4-hydroxyphenyl)fluorenyldiglycidyl ether; and aromatic polyamine is

diaminodiphenylsulfone. Polyglycidyl ether of a phenol-aralkylresin is of formula (I) and polyamine is an aromatic polyamine.

R1-R4 = H, 1-8C alkyl or halo;

m = 1-4;

n = 0 or integer.

**TITLE-TERMS: EPOXY RESIN COMPOSITION REINFORCED
COMPOSITE MATERIAL COMPRISE AROMATIC**

DERWENT-CLASS: A21 P73

CPI-CODES: A05-A01B1; A08-D03; A12-S08;

**ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018 ; H0022
H0011; G1570*R G1558 D01 D11
D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69
D73 D83 F47 7A; G2164 G2153
D01 D19 D18 D31 D50 D76 D86
F08 F07 F31 F30; P0464*R D01
D22 D42 F47; M9999 M2073;
S9999 S1376;**

**Polymer Index [1.2] 018 ; H0022
H0011; G1570*R G1558 D01 D11
D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69
D73 D83 F47 7A; G1785 G1672
G1649 D01 D11 D10 D19 D18 D31
D50 D76 D88 F09 F07; P0464*R
D01 D22 D42 F47; M9999 M2073;
S9999 S1376;**

**Polymer Index [1.3] 018 ; H0022
H0011; G1570*R G1558 D01 D11
D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69
D73 D83 F47 7A; G1718 G1672
G1649 D01 D11 D10 D19 D18 D32
D50 D76 D93 F09 F07 R00737
14903; P0464*R D01 D22 D42 F47;
M9999 M2073; S9999 S1376;**

**Polymer Index [1.4] 018 ; H0022
H0011; G1570*R G1558 D01 D11
D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69
D73 D83 F47 7A; G1263 G1149
G1092 D01 D18 D76 F32 F30 D20
D32 D78 D50 D90; P0464*R D01
D22 D42 F47; M9999 M2073;
S9999 S1376;**

**Polymer Index [1.5] 018 ; H0022
H0011; G1570*R G1558 D01 D11
D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69
D73 D83 F47 7A; G1150 G1149
G1092 D01 D19 D18 D32 D50 D76
D92 F32 F30 R06529 130470;
P0464*R D01 D22 D42 F47; M9999
M2073; S9999 S1376;**

**Polymer Index [1.6] 018 ; H0022
H0011; G1570*R G1558 D01 D11
D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69
D73 D83 F47 7A; G1252 G1150
G1149 G1092 D01 D18 D76 F32
F30 D07 D21 D19 D79 D50 D95
D35; P0464*R D01 D22 D42 F47;
M9999 M2073; S9999 S1376;**

**Polymer Index [1.7] 018 ; H0022
H0011; G1570*R G1558 D01 D11
D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69
D73 D83 F47 7A; G1252 G1150
G1149 G1092 D01 D18 D76 F32
F30 D11 D10 D19 D17 D13 D05
D78 D50 D95; P0464*R D01 D22
D42 F47; M9999 M2073; S9999
S1376;**

**Polymer Index [1.8] 018 ; D11 D10
D19 D18 D76 D32 D33 D34 D35
D50 D69 7A*R D93 D94 D95; P0453
P0442 P0044 D01 D18 F30; H0293;
M9999 M2175; M9999 M2200;**

**Polymer Index [1.9] 018 ; ND04;
K9892; K9370; B9999 B5618
B5572; B9999 B4682 B4568; B9999
B3587 B3554; K9665; K9745*R;**

**Polymer Index [1.10] 018 ; D01
D18*R F30*R; D01 D49 F07*R; D01
D11 D10 D63; G1741*R G1672
G1649 D01 D19 D18 D32 D76 F09
F07 F61 G1752 G1741 D50 D92;
G1741 G1672 G1649 D01 D19 D18
D32 D50 D76 D92 F09 F07 F61
R00472 92280; A999 A771; A999
A157*R;**

**Polymer Index [1.11] 018 ; D01
D18*R F07*R D11 D10 D19 D18
D76 D31 D50 F09 F07 D91; B9999
B3554*R; A999 A771; A999 A157*R;**

**Polymer Index [1.12] 018 ; A999
A419; S9999 S1070*R;**

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: **2003-171285**